64/2283

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN WIEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
MAR 13 '65

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT · E. SPÄTH · F. v. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

76. BAND, 1. HEFT
MIT 3 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM MÄRZ 1946)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1946

Mh. Chem.

Die

Monatshefte für Chemie

erscheinen nach Maßgabe des einlaufenden Materials zwanglos in einzeln berechneten Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 5 bis 6 Hefte bilden einen Band.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Einganges versehen und grundsätzlich der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie" entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I, Universitätsplatz 2) oder an einen der Herren Herausgeber, Prof. L. Ebert, Prof. E. Späth oder Prof. F. v. Wessely, gesendet werden.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript zurückzusenden, das bei der Akademie für Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplaren gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür bitten wir im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Herausgeber und Verlag

---

76. Band/1. Heft **Inhaltsverzeichnis** Preis S 11.40

Seite

Herz, E. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 151. Benzolderivate XXIII . . . 1

Högler, R. und L. Kahovec. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 155. Verschiedene Säure-Ester . . . 27

Herz, E. und J. Wagner. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 159. Benzolderivate XXIV . . . 32

Klemenc, A. Glimmlichtelektrolyse. XIII. Zur Kenntnis der Hydroperoxydbildung im Kathodenfall . . . 38

Gruber, W. Über substituierte Cumarsäuren. II. Mitt. . . . 46

Kubiczek, G. Über einige Derivate des Veratroins . . . 55

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Herz, E. und J. Wagner. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 165. Benzolderivate XXV. . . . 22. XI. 1944

Herz, E., L. Kahovec und J. Wagner. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 166. Paraffine I. . . . 14. XII. 1944

Herz, E., K. W. F. Kohlrausch und H. Seewann-Albert. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 167. Benzolderivate XXVI. . . . 22. II. 1945

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 151: Benzolderivate XXIII (Ortho-Derivate).

Von

E. Herz.

257. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. November 1943. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Dez. 1943.)

Nach der Analyse der Schwingungsspektren von Benzol und seiner monosubstituierten[1,2], sowie seiner in para-[3,4] und meta-Stellung[5,6] disubstituierten Derivate folgt nun jene der ortho-Diderivate. Die Verhältnisse liegen hier für die Deutung der Spektren insofern ungünstiger, als die 1,2-substituierten Benzole nur mehr ein einziges Symmetrieelement (die Molekülebene) mit den zu Vergleichszwecken benötigten Monoderivaten gemeinsam haben. Bei den Meta-Derivaten kann die analoge Schwierigkeit durch Heranziehung der verhältnismäßig durchsichtigen Spektren der 1,3,5-Derivate teilweise kompensiert werden; bei den Ortho-Derivaten fehlt auch diese Hilfe.

Um so mehr Gewicht mußte daher auf eine möglichst breite experimentelle Basis gelegt werden; dementsprechend wurden Wiederholungsmessungen mit großer Dispersion und Bestimmungen des Polarisations-

---

[1] Mitteilung 123: *H. Wittek*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **150**, 1 (1941); Mh. Chem. **73**, 231 (1941).

[2] Mitteilung 131: *K. W. F. Kohlrausch* und *H. Wittek*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **150**, 75 (1941); Mh. Chem. **74**, 1 (1941).

[3] Mitteilung 97: *O. Paulsen*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **147**, 244 (1939); Mh. Chem. **72**, 244 (1939).

[4] Mitteilung 98: *K. W. F. Kohlrausch* und *O. Paulsen*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **147**, 344 (1939); Mh. Chem. **72**, 268 (1939).

[5] Mitteilung 140: *E. Herz*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **151**, 94 (1942); Mh. Chem. **74**, 160 (1942).

[6] Mitteilung 141: *E. Herz* und *K. W. F. Kohlrausch*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **151**, 109 (1942); Mh. Chem. **74**, 175 (1942).

zustandes an den Ramanspektren die folgenden 21 Substanzen ortho-$X \cdot C_6H_4 \cdot Y$ durchgeführt:

für $X = CH_3$ und $Y = NH_2$, OH, F, CH_3, Cl, Br, J;
$X = Cl$ und $Y = NH_2$, OH, F, (s.o.), Cl, Br, —;
$X = OCH_3$ und $Y = NH_2$, OH, —, CH_3, Cl, Br, J*; OCH**,
$X = Br$ und $Y =$ —, OH, —, (s.o.), (s.o.), Br, —.

Bei Jodanisol (*) fehlt die Aufnahme mit großer Dispersion; bei Veratrol (**) die Polarisationsmessung. Die Ergebnisse sind zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt, zeichnerisch zum Großteil in den Abb. 1, 2, 3 verwertet.

Diskussion der Ergebnisse.

A. Der erwartete spektrale Übergang.

Der Leitgedanke bei der Analyse der „Ortho-Spektren" ist wieder die an sie zu stellende Forderung, daß ein spektraler Übergang vom Spektrum des „Stammkörpers", d. i. ein bezüglich der Symmetrie in ortho-Stellung gestörtes Benzol, etwa $o\text{-}C_6H_4H_2'$, zum Radikal, d. i. entweder $o\text{-}C_6H_4$ oder $o\text{-}C_6H_4 \cdot X$, durchführbar sein muß. Die Veränderung der Symmetrie-

Tabelle 1.

Symmetrieübergang Benzol → ortho-Derivat → $C_6H_3X_2$-Radikal.

$1,2,3,4$ $C_6H_2X_4$	$D_{6h}: C_6H_6$			$C_{2'v}: C_6H_4H_2'$	$C_{2'v}: C_6H_4X_2$	$C_s: C_6H_4X$
$9\omega + \nu + \delta$ $\delta = 1320$ $\nu = 3080$	A_{1g} B_{2u} E_g^+ E_g^+ E_u^- E_u^-	$\omega_4 = 992;$ $[\omega_9 = 1680?;$ $\omega_1 = 606;$ $\omega_7 = 1595;$ $(\omega_5 = 1485;$ —	$\nu_3 = 3063$ $\delta_2 \simeq 1320]$ $\delta_3 = 1176$ $\nu_6 = 3047$ $\nu_2 = 3080)$ $(\delta_6 = 1037)$	A_1; p, a	$5\omega + 2\omega(X)$ $\delta = 1176,$ 1320 $\nu = 3063,$ 3080	A′ 9ω $2\omega(X$ 4δ 4ν
$8\omega + \nu + \delta$ $\delta = 1400$ $\nu = 3080$	A_{2g} B_{1u} E_g^+ E_g^+ E_u^- E_u^-	— $[\omega_3 = 1009;$ $\omega_2 = 606;$ $\omega_8 = 1595;$ $(\omega_6 = 1485;$ —	$[\delta_1 \simeq 1400]$ $\nu_4 = 3060]$ $\delta_4 = 1176$ $\nu_5 = 3047$ $\nu_1 = 3080)$ $(\delta_5 = 1037)$	B_1; dp, a	$4\omega + 2\omega(X)$ $\delta = 1176,$ 1400 $\nu = 3060,$ 3080	
$4\Gamma + \gamma$ $\gamma = 850$	A_{1u} B_{2g} E_u^+ E_g^-	— $[\Gamma_3 \simeq 500;$ $[\Gamma_2 = 406;$ —	— $\gamma_1 \simeq 780]$ $\gamma_5 \simeq 690]$ $\gamma_3 = 850$	A_2; dp, ia	$2\Gamma + \Gamma(X)$ $\gamma = 780, 850$	3Γ
$3\Gamma + \gamma$ $\gamma = 850$	A_{2u} B_{1g} E_u^+ E_g^-	— — $[\Gamma_1 = 406;$ —	$(\gamma_6 = 671)$ — $\gamma_4 \simeq 690]$ $\gamma_2 = 850$	B_2; dp, a	$\Gamma + \Gamma(X)$ $\gamma = 690, 850$	A″ $\Gamma(X$ 4γ

eigenschaften der Schwingungen des Benzols bei Störung in ortho-Stellung, also beim Übergang $C_6H_6 \rightarrow o\text{-}C_6H_4 \cdot H_2'$, sind in den ersten drei Spalten der Tabelle 1 zusammengestellt; rund geklammerte Frequenzen stammen von Adsorptions-Messungen, eckig geklammerte sind an sich unbeobachtbar und nur indirekt und daher nur unsicher bestimmbar (vgl. Mitteilung 131[2]; dazu Anmerkung [7]). Wählt man bei den meta-Derivaten $C_6H_4X_2$ für die zweite zur Molekülebene senkrechte Symmetrieebene die Lage σ_x (C_{2v}), dann ist deren Lage in den ortho-Derivaten $C_6H_4X_2$ durch σ_y (C_{2v}') bestimmt. Demzufolge unterscheidet sich in beiden Fällen der Übergang $C_6H_6 \rightarrow C_6H_4H_2'$ dadurch, daß beim m-Derivat die Klasse B_{1u} nach A_1 und B_{2u} nach B_1 übergeht, beim o-Derivat aber B_{2u} nach A_1 und B_{1u} nach B_1; analog sind B_{1g} und B_{2g} miteinander zu vertauschen. — In der 4. Spalte von Tabelle 1 ist angegeben, wie bei Substitution zweier H-Atome durch X die Zahl der Kettenschwingungen in den einzelnen Klassen der Punktgruppe C'_{2v} auf Kosten der CH-Schwingungen zunimmt und welche CH-Frequenzen dabei nicht unmittelbar beeinflußt werden. — In der 5. Spalte ist die Frequenzverteilung für das Radikal $C_6H_4 \cdot X$ angeführt, das nur mehr die Molekülebene als Symmetrieelement und nur mehr drei auf die Anwesenheit der Substituenten X zurückführbare Kettenschwingungen besitzt.

B. Der beobachtete spektrale Übergang zum Radikal o-C_6H_4.

In Abb. 1 sind zwischen die symmetrisch substituierten Orthoderivate $C_6H_4 \cdot X_2$ mit X = OH, CH_3, Cl, Br unsymmetrisch substituierte eingeschoben, um zu deren in den Abb. 2 und 3 durchgeführten Analyse zusätzliche Anhaltspunkte zu gewinnen; es ist zu beachten, daß bei ihnen die Symmetrie des Moleküls von C'_{2v} auf C_s erniedrigt werden sollte. — Als Radikalspektrum dient in Abb. 1 jenes des „ortho-gestörten" Benzols (Symmetrie C'_{2v}) unter Fortlassung der infolge der Substitution in CX-Schwingungen verwandelten CH-Schwingungen, nämlich (nach Tabelle 1) von γ_5, γ_6, δ_5, δ_6. — Im einzelnen ist zu diesem Übergang und der durch ihn gegebenen Deutung der Linien auf folgende Besonderheiten bzw. meist noch unverstandene Schwierigkeiten zu verweisen:

1. *Die senkrecht zur Molekülebene erfolgenden Γ-Schwingungen der Kette.* Es sind ihrer fünf, von denen zwei Γ(X)-Schwingungen (zu B_2 und A_2 gehörig) mit wachsendem m (X) und abnehmendem f (X) gegen Null gehen, die drei anderen in die Radikalschwingungen $\Gamma_{1,2}$ und Γ_3

[7] Bei dieser Gelegenheit sei ein dort unterlaufener Fehler berichtigt: in Abb. 1 auf S. 77 müssen in der ersten Zeile die zu γ_2 bzw. γ_3 gehörigen Schwingungsbilder einschließlich der Beschriftung 10*b* bzw. 10*a* miteinander vertauscht werden, damit Übereinstimmung herrscht mit den für γ_2 bzw. γ_3 in Mono- und Meta-Benzol angesetzten Symmetrieklassen A_2 bzw. B_2.

münden müssen. Letztere sind im Raman-Effekt, wenn überhaupt, nur andeutungsweise beobachtbar, was den an anderen Derivaten gewonnenen Erfahrungen entspricht. Zu ersteren zählt zweifellos der mit *a* bezeichnete[8] Linienzug sowie jener, der bei 300 cm^{-1} in Brenzkatechin beginnt und bei 200 cm^{-1} in Dibrombenzol endet; daß der letztere zu einer Senkrechtschwingung gehört, folgt aus dem spektralen Übergang in Abb. 3. Eine sichere Entscheidung, welcher von beiden zur Klasse B_2 bzw. A_2 gehört,

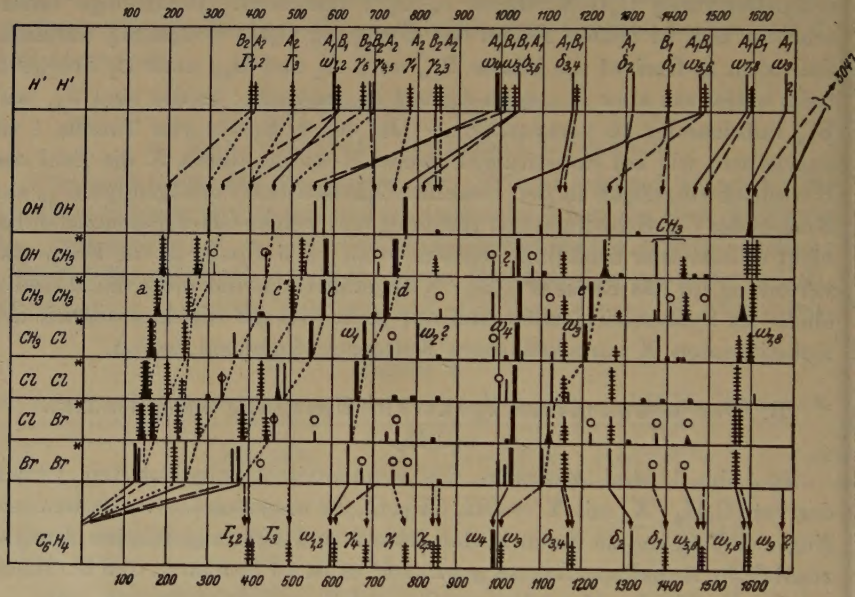


Abb. 1. Durchführung des spektralen Überganges ortho-$C_6H_4H'_2 \longrightarrow C_6H_4 \cdot X_2 \longrightarrow C_6H_4$; für mit * bezeichnete Substanzen liegen Polarisationsmessungen vor.

läßt sich ohne Absorptionsmessung kaum treffen; im Raman-Spektrum sind beide — auch bei unsymmetrischer Substitution — depolarisiert.

2. *Die ebenen ω-Schwingungen der Kette.* Von den insgesamt 13 ebenen Kettenschwingungen verschwinden beim Übergang zum Radikal C_6H_4 vier, zwei polarisierte A_1- und zwei depolarisierte B_1-Schwingungen. Sie sind, wenn einmal die Γ-Schwingungen zugeordnet sind, in Abb. 1 leicht auszusondern, da sie tiefer liegen müssen als der mit d bezeichnete Linienzug, der in die tiefste ω-Schwingung des Radikals einmündet; bei der zu ihnen gehörigen Linienfolge c″ (Klasse B_1) stellt man Verschwinden der Depolarisation bei asymmetrischer Substitution dann fest, wenn die Sub-

[8] Buchstabenbezeichnung a, c, d, e nach *K. W. F. Kohlrausch*, Physik. Z. 37, 58 (1936).

stituentengewichte hinreichend verschieden sind (z. B. $CH_3 \ldots Cl$ oder $Cl \ldots Br$). Bei der Linienfolge c′ (Klasse A_1) tritt in Dichlor- und Chlor-Brom-Benzol Linienverdopplung ein; vermutlich handelt es sich um eine Resonanzerscheinung ($2 \cdot 237 = 474$ und $^1/_2 [468 + 485] = 476$ in Dichlorbenzol; ähnlich im zweiten Falle).

Was die in die ebenen Kettenschwingungen des Radikals, also in ω_1, ω_2, ω_3, ω_4, ω_5, ω_6, ω_7, ω_8, ω_9 übergehenden Derivatfrequenzen anbelangt, so ist der Linienzug d (Klasse A_1) als ω_1, der Linienzug um 1040 (Klasse A_1) als ω_4 und jener um 1600 als $\omega_{7,8}$ zweifelsfrei zu deuten. Bemerkenswert dabei ist einerseits die sich bei ω_4 (übrigens auch bei c′) in Brenzkatechin und o-Kresol einstellende Frequenzunregelmäßigkeit; vielleicht darf diese Abweichung — zu niedere Werte entsprechend einer Lockerung der Ringbindungen — mit dem Mesomeriebestreben dieser Oxyderivate in Zusammenhang gebracht werden. Anderseits sei daran erinnert, daß eine plausible Erklärung für den Umstand, daß für $\omega_{7,8}$ manchmal eine Doppel-, manchmal nur eine Einfachlinie gefunden wird, bisher noch aussteht.

Wesentliche Schwierigkeiten stellen sich ein bei den restlichen ebenen Kettenschwingungen: *Erstens* fehlt der bei symmetrischer Substitution depolarisiert zu erwartende, nach ω_2 übergehende Linienzug; bzw. es treten Linien, die als ω_2 gedeutet werden können, bei unsymmetrischer Substitution zwar auf, aber anscheinend nur dann, wenn (vgl. dazu Abb. 2 und 3) *starke* Verschiedenheit der Substituenten vorhanden ist. *Zweitens* ist die Zuordnung zu ω_5 und ω_6 wie bei allen anderen bisher bearbeiteten Benzolderivaten recht unsicher, da die zugehörigen Schwingungen aus unbekannten Gründen offenbar nur sehr wenig Raman-aktiv (in Benzol selbst inaktiv) sind. *Drittens* herrscht auch bei den ortho-Derivaten völlige Unklarheit bezüglich ω_9. Und *viertens* stellt sich hier sogar ein positiver Widerspruch mit der Erwartung ein: Der nach ω_3 zielende Linienzug e sollte bei symmetrischer Substitution depolarisiert sein, während er *stets* hochpolarisiert ($\varrho \sim 0{,}18$) gemessen wird. Eine Aufklärung dieser offenkundigen Abweichung ist bisher nicht gelungen, sie ist so gewichtig, daß man auf einen Fehler in der Deutung schließen möchte, doch konnte kein gangbarer Ausweg gefunden werden.

3. *Die zur Molekülebene senkrechten* γ(CH)*-Schwingungen:* Nach Tabelle 1 sind die γ-Schwingungen der vier CH-Bindungen in den Frequenzbereichen um 690 (γ_4, Klasse B_2), 780 (γ_1, A_2), 850 ($\gamma_2 \simeq \gamma_3$, B_2, A_2) zu erwarten. In der Tat treten in den Abb. 1, 2, 3 schwache und einigermaßen lagenkonstante Frequenzen in diesen Gebieten auf, die als γ_1, γ_2, γ_3, γ_4 gedeutet werden können.

4. *Die ebenen* δ(CH)*-Deformationsschwingungen* sollten sich nach Tabelle 1 bei etwa 1176 ($\delta_3 \simeq \delta_4$ A_1, B_1), 1320 (δ_2, A_1), 1400 (δ_1, B_1) einstellen. Eine lagenkonstante, meist depolarisierte Linie tritt bei 1155 auf,

die zwanglos entweder als nicht aufgespaltenes $\delta_{3,4}$ oder als δ_4 gedeutet werden kann; im letzteren Fall kann vielleicht, ebenso wie in den meta-Derivaten (Mitteilung 141 [6]), die häufig um 1100 cm^{-1} beobachtete schwache Linie dem δ_3 zugeordnet werden. Als δ(CH)-Frequenz ist ferner offenbar die gleichfalls lagenkonstante Linie um 1270 cm^{-1} auszulegen; doch wird sie fast stets depolarisiert gemessen, während $\delta_2 \sim 1320$ polarisiert zu erwarten ist. Nun ist aber daran zu erinnern, daß die Eigenschaften dieser in Benzol unbeobachtbaren Linien δ_2 und δ_1 bezüglich Frequenzhöhe und Polarisationszustand nur indirekt erschlossen werden konnten (Mitteilung 131 [2]). Es ist ebensogut möglich, daß umgekehrt $\delta_2(A_1)$ zu 1400 und $\delta_1(B_1)$ zu 1320 bzw. im ortho-Derivat zu 1270 cm^{-1} zuzuordnen ist. In diesem Fall stimmt der zu erwartende Polarisationszustand nicht nur im ortho-Derivat mit der Beobachtung überein, sondern auch im para-Derivat, wo dann δ_1 unbeobachtbar, $\delta_2 \sim 1400$ beobachtbar ist und auch in der Tat an dieser Stelle gefunden wurde. Im meta- und mono-Derivat sind δ_1, sowohl als δ_2 depolarisiert zu erwarten; eine ähnliche Unterscheidung zwischen ihnen ist daher in diesen Fällen nicht möglich. — In den Abbildungen und Tabellen dieser und der vorhergehenden Arbeiten sind somit δ_1 und δ_2 bezüglich ihrer Frequenzlage in Benzol zu vertauschen. Für die nun zu $\delta_2(A_1) \sim 1400$ zu erwartende Linie werden in den Spektren der ortho-Benzole nur schwache Andeutungen um 1370 gefunden.

5. *Die überzähligen Frequenzen der ortho-Derivate:* Abgesehen von vereinzelt auftretenden schwachen Linien, die wohl ihre Deutung als zu Kombinationstönen oder vielleicht zu Verunreinigungen gehörig finden werden, sind als noch nicht zugeordnete Linien hauptsächlich jene im Gebiet von 950 bis 1100 zu erwähnen; zum Teil scheinen sie den CH_3- bzw. OCH_3-Gruppen zuzuschreiben zu sein, falls diese als Substituenten vorhanden sind. Aber auch wenn das nicht der Fall ist (z. B. in o-$C_6H_4Cl_2$), werden in diesem Gebiet häufig Frequenzen beobachtet, deren Deutung noch ausständig ist.

C. Der beobachtete spektrale Übergang zum Radikal ortho—$C_6H_4 \cdot CH_3$ bzw. $C_6H_4 \cdot Cl$.

In Abb. 2 ist der spektrale Übergang

$$C_6H_4 \cdot H_2' \rightarrow X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \rightarrow C_6H_4 \cdot CH_3\text{-Radikal}$$

ausgeführt. Als Radikalspektrum wurde jenes von Toluol unter Fortlassung der im Radikal nicht mehr auftretenden CH-Frequenzen γ_5, γ_6, δ_5, δ_6 verwendet; auch die Polarisationsverhältnisse hätten genau genommen dem „Radikal" insofern angepaßt werden müssen, als in diesem (Punktgruppe C_s) nur polarisierte ebene (ω, δ) und depolarisierte nichtebene (Γ, γ)-Schwingungen auftreten, die Auswahlregelunterschiede

zwischen den Klassen A_1 und B_1 bzw. A_2 und B_2 der Punktgruppe C_{2v} hier demnach verschwinden sollten. Bezüglich der Deutung des Radikalspektrums vgl. Mitteilung 131 [2].

Die Abbildung spricht für sich und es sind gegenüber der im Vorangehenden zu Abb. 1 abgeführten Diskussion nur einige ergänzende Bemerkungen am Platz: Es gehen jetzt natürlich nur mehr drei CX-Frequenzen im Radikal nach Null, drei andere münden in $\Gamma(CH_3) = 210$, $\Delta(CH_3) = 342$, $\omega(CH_3) = 520$ des Radikals. Die Linien 1378 und 1440,

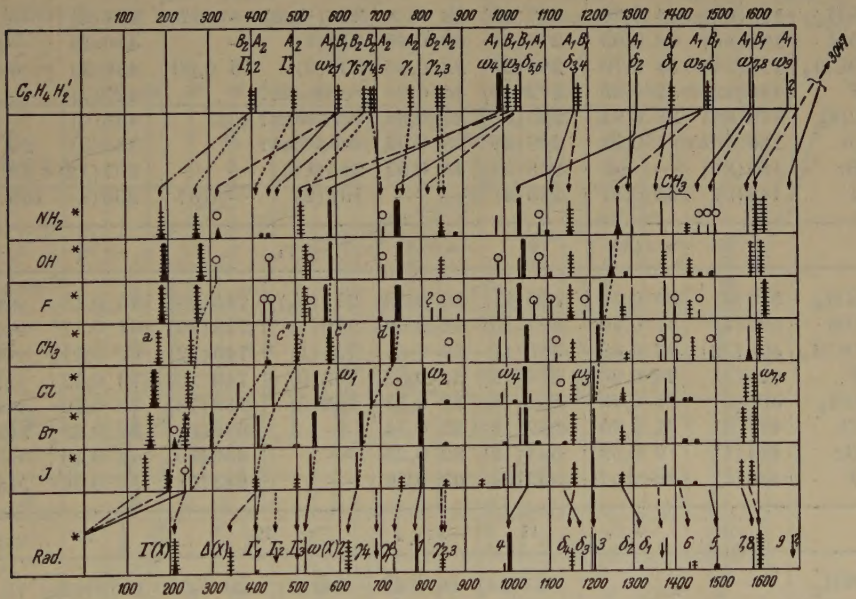


Abb. 2. Die Ramanspektren der ortho-substituierten Toluole $X \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und der spektrale Übergang zum Radikal — $C_6H_4 \cdot CH_3$.

vielleicht auch 980 sind der CH_3-Gruppe in $C_6H_4 \cdot CH_3$ zuzuordnen. ω_2 tritt wieder nur bei starker Verschiedenheit zwischen X und CH_3 auf; die formale Härte, daß in Abb. 2 und 3 der Linienzug d zwecks Übereinstimmung mit der Zuordnung in Abb. 1 als ω_1 bezeichnet werden muß, obwohl er in ω_2 des Radikals $C_6H_4 \cdot X$ mündet (ähnliche Schwierigkeit beim Linienzug ω_2, der nach ω_1 des Radikals zielt), hängt wieder mit der Nichtvergleichbarkeit der Symmetrieverhältnisse in C_{2v}' und C_{2v} zusammen. ω_3 wird stets hochpolarisiert, $\omega_{7,8}$ stets doppelt, in Toluidin sogar dreifach gefunden, wobei aber eine δ-Schwingung der NH_2-Gruppe beteiligt sein könnte. Frequenzunregelmäßigkeiten stellen sich wieder ein für $X = NH_2$ und OH, aber auch — wie so häufig — für $X = F$!

Um einen Überblick über den Polarisationszustand gleichartiger Schwingungsformen in verschiedenen Derivaten zu gewinnen, ist in

Tabelle 2 — ähnlich wie für die metasubstituierten Toluole in Mitteilung 140 [5] — eine Zusammenstellung der betreffenden Werte gegeben. Angeführt sind: Die Frequenz der Linie und ihre subjektiv geschätzte Intensität, die gemessene Intensität $J = i(\sigma) + i(\pi)$ und der Polari-

Tabelle 2. $\Delta\nu$ $J = i(\sigma) + i(\pi)$, $\varrho = i(\sigma)/i(\pi)$ für ortho —X·C_6H_4·CH_3.

	1	→0	2	→Γ(X)	3	→0	4	→0
NH_2	186(6*b*)	44 0,70	267(3*b*)	28 dp	318(1/2*sb*)	— p?	437(0)	— —
OH	190(8*b*)	68 0,93	274(8*b*)	63 0,89	314(1)	—	440(2)	— —
OCH_3	175(5*b*)	54 0,70	286(2*b*)	22 0,65	329(2)	15 0,60	436(1)	6 dp
F	186(12)	52 0,85	272(10)	44 0,81	verdeckt?		427(2)	— —
CH_3	178(8*b*)	38 0,81	255(5*b*)	25 0,64	verdeckt?		433(0)	
Cl	166(10*b*)	47 0,92	247(6)	28 0,94	verdeckt?		365(3)	20 0,5
Br	155(8*b*)	— dp	238(5)	45 0,92	215(1*b*)	— —	297(12)	81 0,3
J	143(5)	85 0,87	235(2)	— —	194(2)	— dp?	250(8)	158 0,3

	5	→Δ(X)	6	→ω(X)	7	→γ_4	8	→ω_2	9	→γ
NH_2	515(8)	39 0,74	585(9)	39 0,53	711(1/2)		745(20)	145 0,15	verd.	
OH	526(8)	47 0,90	584(10)	62 0,58	710(1)		748(20)	204 0,11	verd.	
OCH_3	496(7*b*)	37 0,48	586(4)	19 0,81	721(1)		745(12)	97 0,11	verd.	
F	526(7)	24 0,96	576(10)	34 0,53	703(0)		746(20)	73 0,12	verd.	
CH_3	505(5)	21 0,73	582(10)	32 0,73	702(0)		733(18)	76 0,10	verd.	
Cl	447(6)	31 0,30	552(12)	33 0,14	—		678(8)	32 0,22	745(1)	
Br	411(4)	19 0,62	544(12)	62 0,28	—		656(10)	44 0,18	—	
J	406(1)	26 dp?	535(6)	67 0,34	—		643(5)	55 0,26	748(1)	

	10	→ω_1	11	→$\gamma_{2,3}$	12		13	→ω_4
NH_2	—		847(2*b*)	16 0,68	982(2)	20 0,28	1035(12*b*)	70 0,1
OH	—		847(2)	14 dp	986(1)	— —	1044(15)	110 0,1
OCH_3	—		842(1)	— —	990(2)	10 0,28	1050(9)	54 0,1
F	827(1)		849(1)	— —	985(4)	13 0,50	1036(15)	34 0,1
CH_3	—		862(1/2)	— —	985(3)	— p	1052(15)	35 0,1
Cl	805(6)	— p	856(00)	— dp?	989(1)	— —	1045(10)	40 0,1
Br	796(9)	45 0,10	853(0)	— dp?	997(0)	— —	1045(10)	68 0,1
J	795(5)	47 0,18	855(1/2)	— dp?	990(1)	— p	1044(7)	76 0,1

	14	15 →δ_2	16	→δ_4	17	→ω_2	18	→δ_1
NH_2	1085(1/2)	1102(0)	1156(4*d*)	28 0,70	1271(6*sb*)	44 0,20	1301(1/2)	— p?
OH	1082(1)	1108(0)	1154(3)	36 0,79	1254(6*so*)	61 0,13	1290(0)	— —
OCH_3	—	1118(00)	1158(4)	24 0,58	1240(6*sb*)	41 0,11	1285(1)	— —
F	1072(2)	1110(3)	1155(6*b*)	14 0,77	1233(15)	37 0,18	1278(3)	— p?
CH_3	—	1121(1/2)	1157(2)	14 0,74	1222(10)	34 0,15	1289(1/3)	7 0,67
Cl	1056(1/4)	1129(1/2)	1158(3)	14 0,64	1208(7)	21 0,16	1279(1/2)	— —
Br	1031(5)	1135(00)	1158(4)	18 0,75	1208(6)	39 0,14	1276(2)	11 0,58
J	1014(6)	—	1159(3)	26 0,70	1206(5)	50 0,21	1275 (1)	20 0,74

	19, δ $(CH)_3$			20 $\rightarrow \omega_6$	21, δ (CH_3)			22		$\rightarrow \omega_{7,8}$	
H_2	1376(4)	21	0,57	—	1435(1)	15	0,72	1582(5)	1602(8) 1618(5)	55	0,87
H	1377(6)	28	0,70	—	1440(2*b*)	22	dp	1590(5)	+1612(6)	50	0,93
CH_3	1376(3)	12	0,50	—	1446(2*sb*)	16	0,51	1588(2)	+1601(7)	44	0,59
	1371(6)	16	0,51	1406(1)	1440(2)	11	0,86	1583(2)	+1619(10)	20	0,86
H_3	1382(6)	21	0,52	1410($^1/_2$)	1446(3*sb*)	14	0,80	1581(4*b*)	+1605(6)	23	0,84
l	1381(3)	13	0,50	1427(00)	1441(0)	—	—	1572(3)	+1594($3^1/_2$)	18	0,79
r	1380(4)	19	0,40	1426(00)	1456(0*b*)	9	0,78	1567(5)	+1596(5)	21	0,82
	1377(2)	23	0,63	1413(0)	1451(0)	16	dp	1560(3)	+1586(3)	27	0,83

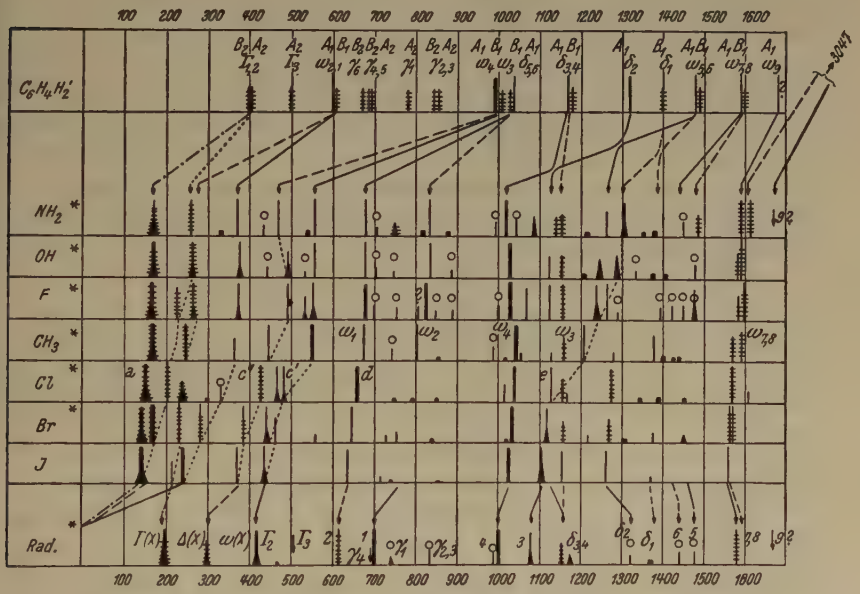


Abb. 3. Die Ramanspektren der ortho-substituierten Chlorbenzole $X \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ und der spektrale Übergang zum Radikal — $C_6H_4 \cdot Cl$.

sationszustand $\varrho = i(\sigma)/i(\pi)$; jedes Kästchen ist mit einer durchlaufenden Nummer und mit der Angabe versehen, in welche der Toluolschwingungen die betreffende Linienfolge laut Zuordnung von Abb. 2 übergeht. Überzählige Linien und allzu unvollständige Linienfolgen wurden weggelassen. Die Angaben für Methoxytoluol mit dem gewinkelten Substituenten OCH_3 passen nicht ganz in die Toluolreihe. — Bei jenen Schwingungen, bei denen wie in den Kästchen Nr. 8, 11, 13, 16, 17, 18, 19, 21, 22 die Unsymmetrie der Substituenten wenig Einfluß auf den ϱ-Wert hat, weil es sich entweder um CH- oder um polarisierte Kettenschwingungen handelt, findet man in Tabelle 2 eine oft überraschende

Gleichartigkeit des Polarisationszustandes. Bei den für C_{2v}' als depolarisiert zu erwartenden X-empfindlichen ebenen Schwingungen ist zu berücksichtigen, daß für die mit CH_3 ähnlichen Substituenten X = NH_2, OH, F, noch die Quasisymmetrie C_{2v}' herrschen wird, die erst verloren geht, wenn X = Cl, Br, J wird; bei ihnen — vgl. Kästchen 4 und 5 — ist ϱ deutlich inkonstant.

In Abb. 3 wird der spektrale Übergang von Benzol über die substituierten Chlorbenzole X · C_6H_4 · Cl zum Chlorbenzolradikal C_6H_4 · Cl in analoger Weise wie in Abb. 2 für die X-Toluole durchgeführt. Auch hier sind die an Hand von Abb. 1 besprochenen Besonderheiten (teilweises Fehlen von ω_2, Frequenzunregelmäßigkeiten bei den Linien c'', c' und ω_4, hohe Polarisation von ω_3 usw.) wieder zu finden. Deutlicher als in den beiden anderen Abbildungen ist das Vorhandensein eines Frequenzganges bei der (nach der Vertauschung von δ_2 mit δ_1) zu δ_1(CH) zugeordneten Linie um 1270 zu erkennen. Aber auch hier, ebenso wie in Abb. 1 und Abb. 2 oder überhaupt bei den ortho-Spektren läßt sich die überwiegende Mehrzahl aller auftretenden Linien zwanglos in den spektralen Übergang einordnen, wodurch eine schon sehr weitgehende Deutung der ortho-Spektren erreicht ist.

Tabelle 3. o-Toluidin.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 711, t = 74		P. 712, t = 97	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	186 (6 *b*)	4 *d*	$3^1/_2$ *d*	0,70	44	0,70	41	0,70	48
2	267 (3 *sb*)	2 *d*	$1^1/_2$ *d*	dp	28	(1,62)	32	(1,02)	25
3	318 ($^1/_2$ *sb*)	$^3/_4$ *d*	$^1/_2$ *d*	—	—	—	—	—	—
5	437 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
6	515 (8)	4 *d*	3 *d*	0,74	39	0,82	43	0,65	36
7	585 (9)	5	3	0,53	39	0,52	39	0,54	39
9	745 (20)	9	2	0,15	145	0,18	139	0,12	151
10	847 (2 *b*)	1	$^1/_2$	0,68	16	0,77	16	0,60	16
12	982 (2)	4	1	0,28	20	0,39	22	0,16	18
13	1035 (12 *b*)	7	2	0,16	70	0,19	68	0,12	73
14	1085 ($^1/_2$)	$^1/_2$	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
16	1156 (4 *d*)	5 *d*	$4^1/_2$ *d*	0,70	28	0,76	29	0,65	27
17	1200 (7)	$5^1/_2$	2	0,25	30	0,28	30	0,22	29
18	1271 (6 *sb*)	$6^1/_2$	2	0,20	44	0,23	45	0,18	43
19	1301 ($^1/_2$)	3	2	p ?	—	p ?	—	p ?	—
20	1376 (4)	$4^1/_2$	2	0,57	21	0,57	19	0,78	22
21	1435 (1)	2	$^1/_2$	0,72	15	0,73	16	0,70	15
25	1582 (5)	5	1	p	—	p	—	p	—
26	1602 (8)	7	6	0,87	55	0,95	56	0,80	54
27	1618 (5 *sd*)								

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für die weitgehende Unterstützung meiner Arbeit den Dank auszusprechen.

Anhang.

Vor der Spektroskopierung wurden die bearbeiteten Ortho-Derivate in der üblichen Weise gereinigt; für diese Vorbehandlung habe ich Frl. Dipl. chem. *R. Högler* und Frl. Dr. *H. Wittek* zu danken.

1. *o-Toluidin* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Tabelle 3). Aufnahme mit großer Dispersion: A 230, m. F., t = $90^1/_2$; n = 36.

$\Delta\nu$ = 186 (6 *sb*) ($\pm$ *e*); 267 (3 *sb*) ($\pm$ *e*); 318 ($^1/_2$ *sb*) (*e*); 423 (0) (*e*); 437 (0) (*e*); 515 (8) (*e*, *f*); 585 (9) (*e*); 711 ($^1/_2$) (*e*); 745 (20) (*e*, *f*, *g*); 847 (2 *b*) (*e*); 882 (0) (*e*); 982 (2) (*e*); 1035 (12 *bd*) (*e*, *f*, *g*); 1085 ($^1/_2$) (*e*); 1102 (0 ?) (*e*); 1156 (4 *d*) (*e*); 1200 (7) (*e*, *f*); 1271 (6 *sb*) (*e*); 1301 ($^1/_2$) (*e*); 1376 (4) (*e*, *f*); 1435 (1) (*e*); 1466 ($^1/_2$) (*e*); 1488 ($^1/_2$) (*e*); 1501 ($^1/_2$) (*e*); 1582 (5) (*e*); 1602 (8) (*e*); 1618 (5 *sd*) (*e*).

Gegenüber den bisherigen Messungen (vgl. insbesondere *Kohlrausch-Pongratz*[9]) ist die vorliegende Aufnahme wesentlich stärker exponiert und daher reichhaltiger an Linien. Die Dreifachheit der Linie um 1600 ist zweifelsfrei.

2. *o-Kresol.* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Tabelle 4). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 231, m. F. I, t = 82; A 235, m. F. C., t = 62; n = 75.

$\Delta\nu$ = 190 (8 *sbd*) ($\pm$ *e*); 274 (8 *sb*) (*k*, *i*, $\pm$ *e*); 314 (1) (*k*, *e*); 440 (2) (*k*, $\pm$ *e*); 526 (8) (*k*, *i*, *e*, *f*); 537 ($^3/_2$) (*e*); 584 (10) (*k*, *i*, $\pm$ *e*); 710 (1) (*k*, *e*); 748 (20) (*k*, *i*, $\pm$ *e*, *f*, *g*); 847 (2) (*k*, *e*); 986 (1) (*k*, *e*); 1040 (2 ?) (*k* ?, *e* ?); 1044 (15) (*k*, *i*, *e*, *f*, *g*); 1082 (1) (*k*, *e*); 1108 (0) (*k*, *e*); 1154 (3) (*k*, *f*, *e*); 1254 (6 *ssb*) (*k*, *e*); 1290 (0) (*k*, *e*); 1377 (6) (*k*, *e*); 1440 (2 *b*) (*k*, *e*); 1465 (0) (*k*, *e*); 1493 (0 ?) (*k*, *e*); 1590 (5 *d*) (*k*, *e*, *f*); 1612 (6 *d*) (*k*, *e*, *f*); 2920 (7 *d*) (*k*, *i*, *e*); 2951 (1) (*k*); 2989 (1) (*k*); 3049 (8 *sb*) (*k*, *i*, *e*); 3073 (6 *sb*) (*k*, *i*, *e*).

Tabelle 4. o-Kresol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 716, t = 83		P. 717, t = 103	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	190 (8 *sb*)	4 *d*	4 *d*	0,93	68	0,93	71	0,93	66
2	274 (8 *sb*)	4 *d*	3 *d*	0,89	63	0,74	62	1,03	65
5	526 (8)	$4^1/_2$	$4^1/_2$	0,90	47	0,97	47	0,85	46
7	584 (10)	6	5	0,58	62	0,54	60	0,62	63
9	748 (20)	14	5	0,11	204	0,11	204	p	—
10	847 (2)	$^1/_2$	0	dp	14	(1,23)	14	(1,35)	15
13	1044 (15)	10	$2^1/_2$	0,12	110	0,11	111	0,13	108
16	1154 (3)	5	5	0,79	36	0,74	33	0,84	39
17	1254 (6 *sb*)	8	$1^1/_2$	0,13	61	0,17	62	0,08	59
19	1377 (6)	5	$2^1/_2$	0,70	28	0,71	31	0,69	31
20	1440 (2 *b*)	4 *d*	4 *d*	dp	22	(1,02)	22	(1,15)	22
23	1590 (5 *d*)	5 *d*	5 *d*	0,93	50	0,87	51	1,00	49
24	1612 (6 *d*)	5 *d*	5 *d*						

[9] *K. W. F. Kohlrausch* und *A. Pongratz*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **142**, 637 (1933); Mh. Chem. **63**, 427 (1933).

Gute Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen (vgl. *Kohlrausch-Pongratz*[9]); neu ist die Aufspaltung der Linie 3057 (7 *b*) in 3049 (8 *sb*) + 3073 (6 *sb*) und das Auftreten der schwachen Linien 537 ($^3/_2$), 710 (1), 1040 (2 ?), 1082 (1), 1290 (0), 1465 (0), 1493 (0 ?), 2951 (1), 2989 (1).

3. *o-Fluortoluol.* $F \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Tabelle 5). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 228, m. F. I, t = 72; A 229 m. F. C., t = 62; n = 76.

$\Delta\nu$ = 186 (12 *d*) (± *e*); 272 (10) (*k*, *i*, ± *e*); 427 (2) (*k*, *e*); 443 (2) (*k*, *e*); 526 (7) (*k*, *i*, *e*, *f*); 535 (1) (*k*, *e*); 576 (10) (*k*, *i*, ± *e*); 703 (0 ?) (*k*, *e*); 746 (20) (*k*, *i*, *e*, *f*, *g*); 827 (1 ?) (*e* ?); 849 (1) (*k*, *e*); 890 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 985 (4) (*k*, *e*); 1036 (15) (*k*, *e*, *f*, *g*); 1072 (2) (*k*, *e*); 1110 (3) (*k*, *i*, *e*); 1155 (6 *b*) (*k*, *i*, *e*, *f*); 1191 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1233 (15) (*k*, *i*, *e*); 1278 (3) (*k*, *e*); 1381 (6) (*k*, *e*, *f*); 1406 (1) (*k*, *e*); 1440 (2) (*k*, *e*); 1462 ($^1/_2$?) (*e*); 1583 (*k* ?, *e* ?); 1619 (10) (*k*, *e*, *f*); 2868 (1) (*k*, *e*); 2926 (6 *b*) (*k*, *i*, *e*); 3069 (7 *ssb*, dopp. ?) (*k*, *i*, *e*).

Neu gefunden wurden die schwachen Linien 443 (2), 535 (1), 703 (0 ?). 890 ($^1/_2$), 1191 ($^1/_2$), 1406 (1), 1462 ($^1/_2$); im übrigen gute Übereinstimmung mit den Frequenzbeobachtungen von *Kohlrausch-Pongratz*[9].

4. *o-Xylol.* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Tabelle 6). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 190, m. F., t = 66, Ugd. s., Sp. st.; A 191, o. F., t = 36, Ugd. m., Sp. st.; n = 83.

$\Delta\nu$ = 178 (6 *bd*) (± *e*); 255 (5 *bd*) (± *e*); 433 (0) (*k*, *i*, *e*); 505 (5 *d*) (*k*, *i*, ± *e*); 582 (10) (*k*, *i*, ± *e*, *f*); 702 (0 ?) (*e*); 733 (18 *s*) (*k*, *i*, ± *e*, *f*, *g*); 862 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 985 (3) (*k*, *i*, *e*, *f*); 1052 (15 *s*) (*k*, *i*, *e*, *f*, *g*); 1121 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1157 (2 *d*) (*k*, *i*, *e*); 1222 (10) (*k*, *e*); 1289 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1372 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1382 (6) (*k*, *e*, *f*); 1410 ($^1/_2$) (*k* ?, *e*); 1446 (3 *sb*) (*k*, *e*); 1492 ($^1/_2$) (*e*); 1581 (4 *b*) (*k*, *i*, *e*); 1605 (6) (*k*, *i*, *e*); 2577 (1) (*k*); 2732 (1) (*k*); 2855 (3) (*k*); 2870 (2 *d*) (*k*); 2883 (3 *d*) (*k*); 2916 (6 *bd*) (*p*, *q*, *k*, *i*, *e*); 2940 (2 *bd*) (*p*, *q*, *k*); 2970 (1 ?) (*q*, *k*); 3020 (3) (*k*); 3043 (8) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*); 3077 (3) (*p*, *k*, *i*).

Neu sind die Linien 433 (0), 702 (0 ? ?), 1372 ($^1/_2$), 1410 ($^1/_2$), 1492 ($^1/_2$)-2732 (1), 2870 (2 *d*), 2940 (2 *bd*), 2970 (1 ?), 3020 (3), 3077 (3); die zusätzlichen Linien 227 ($^1/_2$?), 534 (00), 997 (2 dopp. ?) wurden als zum Meta,

Tabelle 5. o-Fluortoluol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 709, t = 98		P. 710, t = 128	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	185 (12 *d*)	5	$4^1/_2$	0,85	52	0,88	55	0,82	50
2	272 (10)	5	$4^1/_2$	dp	44	(1,19)	(43)	0,81	46
5	526 (7)	3	$1^1/_2$	0,96	24	1,01	23	0,93	26
7	576 (10)	5	$1^1/_2$	0,53	34	0,51	35	0,55	33
9	746 (20)	8	2	0,12	73	0,13	77	0,11	68
13	986 (4)	$1^1/_2$	$^1/_2$	0,50	13	p	—	0,50	13
14	1036 (15)	7	$^1/_2$	0,19	34	(0,29)	(42)	0,19	34
17	1155 (6 *b*)	1	$^1/_2$	0,77	14	0,76	12	0,78	14
19	1233 (15)	7	$^1/_2$	0,18	37	0,13	39	0,23	35
20	1278 (3)	$^1/_2$	0	—	—	—	—	—	—
21	1381 (6)	3	1	0,51	16	0,50	14	0,52	16
23	1441 (2)	1	1	0,86	11	0,78	12	0,95	11
25	1583 (2)	1	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
26	1619 (10)	5	5	0,86	20	0,86	17	0,85	23

Tabelle 6. o-Xylol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 687, t = 47		F. 688, t = 58	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	178 (8 *b*)	5	4	0,81	38	0,81	40	0,81	37
2	255 (5 *b*)	4	3	0,64	25	0,71	26	0,57	24
4	505 (5 *d*)	4	$3^1/_2$	0,73	21	0,76	22	0,71	19
5	582 (10)	7	4	0,37	32	0,43	33	0,32	31
7	733 (18)	12	4	0,10	76	0,12	74	0,08	78
8	862 ($^1/_2$)	$^1/_2$	0	—	—	—	—	—	—
9	985 (3)	$5^1/_2$	$^1/_2$	p	—	—	—	—	—
10	1052 (15)	10	2	0,10	35	0,14	33	0,07	38
12	1121 ($^1/_2$)	$^1/_2$	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
13	1157 (2 *d*)	$4^1/_2$	$2^1/_2$	0,57	14	0,60	15	0,55	14
14	1222 (10)	10	2	0,15	34	0,14	33	0,15	35
15	1289 ($^1/_2$)	2	$^1/_2$	0,67	7	0,65	7	0,70	6
17	1382 (6)	$5^1/_2$	$4^1/_2$	0,52	21	0,60	20	0,45	22
19	1446 (3 *b*)	$4^1/_2$	$4^1/_2$	0,80	14	0,88	14	0,74	14
21	1581 (4 *b*)	$4^1/_2$	2	p ?	16	p	—	0,86	16
22	1605 (6)	5	$4^1/_2$	0,84	23	0,97	23	0,72	24
28	2916 (6 *b*)	3	0	p	—	—	—	—	—

Nr. 13 korr. auf Überdeckg. mit f — 14: 0,74, 12.

Tabelle 7. o-Chlortoluol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 689, t = 47		P. 692, t = $79^1/_2$	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	166 (10 *b*)	$6^1/_2\,b$	$6^1/_2\,b$	0,92	47	0,84	53	0,99	40
2	247 (6 *d*)	$4^1/_2$	$4^1/_2$	0,94	28	0,94	21	(0,54?)	28
3	365 (3)	$2^1/_2$	1	0,52	20	(0,66)	21	(0,39)	19
4	447 (6)	4	$1^1/_2$	0,30	31	0,32	31	0,29	32
5	552 (12 *s*)	7	$1^1/_2$	0,40	33	0,15	31	0,13	34
6	678 (8 *d*)	$6^1/_2$	$^1/_2$	0,22	32	0,30	21	0,13	19
7	805 (6 *s*)	5	$^3/_4$	p	—	p	—	p	—
8	856 (00)	0	0	—	—	—	—	—	—
10	1045 (10 *d*)	12	$^1/_2$	0,12	40	0,15	42	0,10	39
12	1129 ($^1/_2$)	$^1/_2$	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
13	1158 (3)	3	$2^1/_2$	(0,77)	15	0,89	15	(0,65)	14
14	1208 (7)	6	1	0,16	21	0,18	21	0,15	18
15	1279 ($^1/_2$)	1 *d*	1 *d*	0,59	8	0,60	9	0,58	8
16	1381 (3)	4	2	0,50	13	0,59	14	0,42	12
19	1441 (0)	0 *d*	0 *d*	—	—	—	—	—	—
20	1572 (3 *d*)	4	2	0,79	18	0,90	21	0,68	16
	1594 ($3^1/_2$ *b*)	4	$3^1/_2$						

Nr. 13 korr. auf Überdeckg. d. f — 1208.

Derivat, die Linie 830 (00) als zum Para-Derivat gehörig angesehen. Im übrigen gute Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen.

5. *o-Chlortoluol.* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Tabelle 7). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 195, m. F. I, t = 63, Ugd. s., Rsp. st.; A 197, m. F. C., t = 31, Ugd. s., Sp. st.; n = 76.

$\Delta\nu$ = 166 (10 *b*) (*k*, ± *e*); 247 (6 *d*) (*k*, ± *e*, + *f*); 365 (3) (± *e*); 447 (6) (*k*, *i*, ± *e*, *f*); 552 (12 *s*) (*k*, *i*, ± *e*, *f*); 678 (8 *d*) (*k*, *i*, ± *e*, *f*); 745 (1 ?) (*e*); 805 (6 *s*) (*k*, *i*, ± *e*, *f*, *g*); 856 (00 ?) (*e*); 989 (1 ?) (*e*); 1017 (0) (*k*, *e*); 1045 (10 *d* ↑) (*k*, *i*, *e*, *f*, *g*); 1056 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1129 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1158 (3) (*k*, *i*, *e*, *f*); 1208 (7) (*k*, *i*, *e*); 1279 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1381 (3) (*k*, *e*); 1400 (00) (*k*, *e*); 1427 (0) (*e*); 1441 (0) (*k*, *e*); 1572 (3 *d*) (*k*, *e*); 1594 ($3^1/_2$ *b*) (*k*, *e*); 2623 (00 ?) (*k*); 2861 (00) (*k*); 2904 (2) (*k*, *i*); 2925 (5) (*k*, *i*); 2955 ($^1/_2$) (*k*, *i*); 3020 ($^3/_4$) (*k*, *i*); 3054 ($6^1/_2$) (*k*, *i*); 3064 (6 *b* ↓) (*k*, *i*).

Ausgenommen einige schwache Linien bei 1056 ($^1/_2$), 1400 (00), 1441 (0), 2623 (00 ?), 2904 (2), 2955 ($^1/_2$) gute Übereinstimmung mit den Frequenzwerten von *Kohlrausch-Pongratz.*[9] 3062 (7 *b*) spaltet auf in 3054 ($6^1/_2$) + + 3064 (6 *b* ↓).

6. *o-Bromtoluol.* $Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Tabelle 8). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 118, m. F., t = 49; A 119, o. F., t = $23^1/_2$, starker Untergrund durch Gelbfärbung; n = 45.

$\Delta\nu$ = 155 (8 *ssb*) (± *e*); 215 (1 *b*) (± *e*); 238 (5 *d*) (± *e*); 297 (12 *s*) (± *e*, *g*); 411 (4 *s*) (± *e*); 435 (00) (*e*); 501 (0) (*e*); 544 (12 *s*) (± *e*, *f*, *g*); 656 (10 *s*) (± *e*, *f*); 796 (9 *s*) (*e*, *f*, *g*); 853 (00) (*e*); 997 (00) (*e*); 1031 (5) (*e*, *f*);

Tabelle 8. o-Bromtoluol.

Nr.				Mittelwerte dopp. Gew. 606		Einzelmessungen			
						P. 605, t = 48		P. 606, t = 32	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	155 (8 *ssb*)	10	8	dp	—	—	—	—	—
3	[238 (5)]	$5^1/_2$	$4^1/_2$	0,92	46	0,841	50	0,959	43
4	[297 (12 *s*)]	10	$4^1/_2$	0,36	81	0,380	88	0,342	78
5	411 (4 *s*)	5	$2^1/_2$	0,62	19	0,395	19	0,733	19
8	544 (12 *s*)	10	4	0,28	62	0,216	65	0,317	59
9	656 (10 *s*)	10	$1^1/_2$	0,18	44	0,199	44	0,176	44*
10	796 (9 *s*)	10	$1^1/_2$	0,10	45	0,091	40	0,116	47
11	853 (0)	0 *d*	0 *d*	—	—	—	—	—	—
13	1031 (5)	9	—	0,20	50	0,196	12	p	16
14	1045 (10 *s*)	16	$3^1/_2$	0,10	68	0,072	71	0,109	67
17	[1158 (4)]	5	4	0,75	18	0,662	18	0,795	18
18	1208 (6)	12	3	0,14	39	0,096	41	0,168	38
19	1276 (2)	$3^1/_2$	3	0,58	11	0,563	10	0,589	12
20	1380 (4)	$4^1/_2$	$3^1/_2$	0,40	19	0,389	16	0,408	21
22	1456 (0)	0 *d*	0 *d*	0,78	9	0,637	7	0,847	10
23	1567 (5)	$4^1/_2$	4	0,86	20	0,79	19	0,890	21
24	1596 (5)	$4^1/_2$	4	0,77	24	0,667	23	0,816	24
26	2925 (1 *b*)	2	—	0,23	32	0,253	31	0,225	32
27	3063 (3 *b*)	6	2	0,44	56	0,429	55	0,453	57

$\Delta\nu \sim 236$ u. 1156 bereits korrigiert auf Überdeckg. mit *f* — 296 und *f* — 1204. Pl. 606 mit doppeltem Gewicht.

1045 (10 *s*) (*e*, *f*, *g*); 1074 (00) (*e*); 1135 (00) (*e*); 1158 (4) (*e*, *f*); 1208 (6) (*e*); 1276 (2) (*e*); 1380 (4) (*e*, *f*); 1426 (00) (*e*); 1456 (0 *b*) (*e*); 1567 (5) (*e*); 1596 (5) (*e*); 2870 (00) (*e*); 2925 (1 *b*) (*e*); 3063 (1 *b*) (*e*).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Kohlrausch-Pongratz*;[9] neu sind die schwachen Linien 435 (00), 501 (0), 1074 (00), 1135 (00), 1426 (0 *b*).

7. *o-Jodtoluol.* $J \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Tabelle 9). Aufnahme mit großer Dispersion: A 246, m. F. I, t = $70^1/_2$; Substanz gelb, nach Belichtung braun; n = 27.

$\Delta\nu$ = 143 (5) (± *e*); 194 (2) (± *e*); 235 (2) (*e*, *f*, *g* ?); 250 (8) (*e*); 406 (1) (*e*); 535 (6) (*e*, *f*); 643 (5) (*e*); 748 (1) (*e*); 795 (5) (*e*); 855 ($^1/_2$) (*e*); 937 ($^1/_2$) (*e*); 990 (1) (*e*); 1014 (3) (*e*); 1044 (7) (*e*); 1159 (3) (*e*); 1206 (5) (*e*); 1275 (1) (*e*); 1377 (2) (*e*); 1413 (0) (*e*); 1451 (0) (*e*); 1560 (3) (*e*); 1586 (3) (*e*).

Gute Übereinstimmung mit *Kohlrausch-Pongratz*.[9]

8. *o-Chloranilin.* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Tabelle 10). Aufnahme mit großer Dispersion: A 124, m. F., t = 40, in N_2 eingeschmolzen, Verfärbung; n = 32.

$\Delta\nu$ = 171 (6 *sbd*) (± *e*); 261 (5 *d*) (± *e*, *f*); 332 (0) (*e*); 372 (5) (± *e*, *f*); 435 ($^1/_2$) (*e*); 471 (5) (± *e*); 539 (0) (*e*); 559 (5) (*e*, *f*); 677 (7) (*e*, *f*); 708 ($^1/_2$) (*e*); 747 (1 *b*) (*e*); 814 (0) (*e*); 836 (6) (*e*, *f*); 878 (0) (*e*); 996 (1) (*e*); 1023 (10) (*e*, *f*, *g*); 1046 (2) (*e*); 1088 (2 *b*) (*e*); 1140 (2) (*e*); 1156 (3) (*e*); 1214 (00 ?) (*e*); 1262 (3 *d* ↑) (*e*); 1305 (4 *bd*) (*e*); 1352 (00 ?) (*e*); 1381 (00) (*e*); 1422 (0) (*e*); 1449 (1) (*e*); 1485 (2 *s*) (*e*); 1589 (5 *d*) (*e*); 1612 (5 *d*) (*e*); 3065 (1 *b*) (*e*); 3367 (00) (*e*).

Gute Übereinstimmung mit den Werten von *Kohlrausch-Pongratz*[10];

Tabelle 9. o-Jodtoluol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 727, t = 73°		P. 728, t = 79	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	143 (5)	6 *d*	6 *d*	0,87	85	0,83	83	0,92	87
2	194 (2)	3	3	dp ?	—	—	—	—	—
4	250 (8)	8	$5^1/_2$	0,39	158	0,37	155	0,42	161
5	406 (1)	1	$^1/_2$	dp	26	0,93	24	(1,37)	28
6	504 (1)	1	$^1/_2$	dp	20	0,82	17	(1,96)	23
7	535 (6)	6	$2^1/_2$	0,34	67	0,32	65	0,37	69
8	643 (5)	6	$^1/_2$	0,26	55	0,26	55	0,27	54
9	748 (1)	3	3	0,81	18	0,81	18	(0,41) ?	(31) ?
10	795 (5)	6	3	0,18	47	0,16	43	0,21	40
11	855 ($^1/_2$)	0	0	—	—	—	—	—	—
12	937 ($^1/_2$)	0 ?	0 ?	—	—	—	—	—	—
13	990 (1)	3	0	p					
14	1014 (3)	4	3	0,47	23	0,44	25	0,52	22
15	1044 (7)	10	3	0,15	76	0,17	76	0,14	77
16	1159 (3)	4	4	0,80	23	0,81	24	0,79	21
17	1206 (5)	8	$2^1/_2$	0,21	50	0,25	52	0,18	48
18	1275 (1)	$3^1/_2$	$3^1/_2$	0,74	20	0,64	21	0,84	20
19	1377 (2)	$4^1/_2$	$3^1/_2$	0,63	23	0,62	24	0,65	23
21	1451 (0)	0	0	dp	16	1,03	18	0,92	15
22	1560 (3)	4	4	0,87	24	0,91	26	0,83	23
23	1593 (3)	5	5	0,79	30	0,80	31	0,77	28

[10] *K. W. F. Kohlrausch* und *A. Pongratz*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **143**, 551 (1934); Mh. Chem. **65**, 199 (1934).

zusätzlich treten noch die folgenden schwachen Linien auf: 332 (0), 435 (1/2), 539 (0), 708 (1/2), 814 (0), 996 (1), 1214 (00?), 1352 (00?), 1381 (00).

Tabelle 10. o-Chloranilin.

Nr.	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	P. 614, t = 48	
				ϱ	J
1	171 (6 *sbd*)	$3^1/_2\,d$	$3^1/_2\,d$	0,76	505
2	261 (5 *d*)	$3\,d$	$3\,d$	0,75	321
4	372 (5)	$2\,d$	$^1/_2\,d$	0,47	196
6	471 (5)	$2\,d$	$^1/_2\,d$	0,53	187
8	559 (5)	$3\,d$	$1\,d$	0,67	196
9	677 (7)	6	$0\,d$	0,17	334
11	747 (1 *b*)	$0\,d$	$0\,d$	—	—
13	836 (6)	6	$0\,d$	0,14	306
16	1023 (10)	$8^1/_2$	$1\,d$	0,13	516
18	1088 (2 *b*)	$2^1/_2\,d$	$^1/_2\,d$	0,28	146
20	1156 (3)	$2^1/_2\,d$	$1\,d$	0,89	168
21	1214 (00)	$0\,d$	$0\,d$	—	—
22	1262 (3 *d* ↑)	$2\,d$	$^1/_2\,d$	0,38	127
23	1305 (4 *bd*)	$3^1/_2\,d$	$^1/_2\,d$	0,17	208
28	1485 (2 *s*)	$0\,d$	$0\,d$	—	—
29	1589 (5 *d*)	4	$3^1/_2\,d$	0,71	342
30	1612 (5 *d*)	4	$3^1/_2\,d$	0,73	345
31	3065 (2 *b*)	$1^1/_2\,d$	—	0,42	360
32	3367 (00)	$00\,d$	—	—	—

Tabelle 11. o-Chlorphenol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 697, t = 76		P. 698, t = 102 1/2	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	173 (10 *b*)	$6\,d$	$5^1/_2\,d$	0,69	74	0,70	77	0,69	71
3	266 (5 *b*)	$3^1/_2\,d$	$3^1/_2\,d$	0,95	36	(1,14)	38	0,95	34
5	377 (6 *b*)	$5\,d$	2	0,42	28	0,49	29	0,36	27
8	496 (3 *b*)	$3\,d$	$2^1/_2\,d$	0,66	20	0,70	18	0,63	22
10	560 (6)	5	3	0,53	36	0,49	35	0,56	37
12	698 (8)	7	$^1/_2$	0,20	42	0,22	45	0,18	40
16	834 (6)	$5\,b$	$^1/_2\,d$	0,22	35	0,27	38	0,18	32
17	887 (1/2)	$^1/_2$	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
19	1029 (12)	8	1	0,11	65	0,09	66	0,13	64
23	1125 (3)	2	$^1/_2$	p	—	p	—	p	—
24	1154 (3)	2	2	0,86	19	0,81	18	0,91	20
26	1249 (3 *b*)	$5\,b$	0	p	—	p	—	p	—
28	1290 (3 *b*)	$4^1/_2\,b$	0	0,30	19	0,30	19	0,31	20
29	1334 (1/2)	$^1/_2$	0		—	—	—	—	—
30	1376 (0)	$^1/_2$	0		—	—	—	—	—
31	1405 (0)	$^1/_2$	0		—	—	—	—	—
33	1480 (1)	$1^1/_2$	$^1/_2$		—	—	—	—	—
34	1584 (3)	$6\,b$	$5^1/_2\,b$	0,74	34	0,71	34	0,78	34
35	1592 (5 *d*)								

9. *o-Chlorphenol.* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Tabelle 11). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 215, m. F. I, t = 67, Ugd. s., Rsp. mst.; A 216, m. F. C., t = 47, Ugd. s., Rsp. mst.; n = 72.

$\Delta\nu$ = 173 (10 *sb*) (± *e*); 250 (½) (*k*, *e*); 266 (5 *bd*) (*k*, ± *e*); 345 (0) (*e*); 377 (6 *b*) (*k*, ± *e*, *f*); 405 (0) (*e*); 444 (½ ?) (*k*, *e*); 496 (3 *b*) (*k*, *e*, *f*); 533 (½) (*e*); 560 (6) (*k*, *e*); 648 (0) (*e*); 679 (8) (*k*, *i*, *e*, *f*); 706 (½) (*k*, *e*); 747 (½) (*k*, *e*); 814 (1) (*k*, *e*); 834 (6) (*k*, *e*, *f*); 887 (½) (*e*); 1000 (1) (*k*, *e*); 1029 (12) (*k*, *i*, *e*, *f*, *g*); 1033 (6 ?) (*e*); 1059 (½) (*k*, *e*); 1091 (½) (*k*, *e*); 1125 (3) (*k*, *e*); 1154 (½) (*k*, *e*); 1207 (0) (*e*); 1249 (3 *b*) (*k*, *e*, *f*); 1270 (0 ?) (*k*, *e*); 1290 (3 *b*) (*k*, *e*); 1334 (½) (*e*); 1376 (0) (*e*); 1405 (0) (*e*); 1456 (0) (*e*); 1480 (1) (*k*, *e*); 1584 (3) (*k*, *e*, *f*); 1592 (5 *d*) (*e*); 3060 (8 *d*) (*k*, *i*); 3077 (6 *b*) (*k*, *i*); 3526 (0 *b* ?) (*k*).

In den Hauptlinien gute Übereinstimmung mit den Aufnahmen von *Kohlrausch-Pongratz*[10]; als neue Linien treten auf: 444 (½ ?), 706 (½), 1033 (6 ?), 1207 (0), 1270 (0 ?), 1376 (0), 1405 (0), 1480 (1); neu ist die Aufspaltung der Linien Nr. 26/27 und 3060 (8 *d*)/3077 (6 *b*). Die Linien 250 (½), 405 (0), 1000 (1), 1059 (½) wurden als Verunreinigung mit dem Meta-Derivat, 345 (0), 648 (0), 814 (1), 1090 (½) mit dem Para-Derivat angesehen.

10. *o-Chlor-Fluor-Benzol.* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot F$ (Tabelle 12). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 260, m. F. I, t = 41; A 261, m. F. C., t = 78; n = 82.

$\Delta\nu$ = 168 (12 *b*) (± *e*); 230 (4) (*k*, *i*, *e*); 268 (6 *b*) (*k*, *i*, ± *e*), 375 (7 ↑) (± *e*, *f*); 496 (7) (*k*, ± *e*, *f*); 536 (3 *b*) (*k*, *e*); 554 (6 *b*) (*k*, *i*, *e*); 680 (11) (*k*, *i*, ± *e*, *f*, *g*); 698 (1) (*k*, *e*); 755 (1) (*k*, *e*); 807 (1 ?) (*e*); 826 (9) (*k*, *i*, ± *e*, *f*); 850 (½) (*k*, *e*); 891 (½ ?) (*e*); 1002 (1) (*k*, *e*); 1030 (12) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 1070 (4) (*k*, *e*); 1126 (6) (*k*, *i*, *e*); 1157 (5) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1237 (8 *b*) (*k*, *f*, *e*); 1264 (6) (*k*, *f*, *e*); 1288 (½) (*k*, *e*); 1394 (1) (*k*, *e*); 1423 (1) (*k*, *e*); 1452 (1) (*k*, *e*); 1482 (3 *b*) (*k*, *e*); 1586 (3) (*k*, *f*, *e*); 1598 (7) (*k*, *f*, *e*); 3070 (10) (*k*, *i*); 3084 (6) (*k*, *i*).

Tabelle 12. o-Chlor-Fluor-Benzol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 737, t=74		P. 738, t=69	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	168 (12 *b*)	8 *b*	7 *b*	0,74	79	(0,614)	826	0,870	752
2	230 (4)	3	3	0,74	15	(0,887)	166	0,600	131
3	268 (6 *b*)	5 *d*	4½ *d*	0,87	36	0,865	358	dp	—
4	375 (7)	5	½	0,41	21	0,372	199	0,440	214
5	496 (7)	5	2½	0,48	21	0,518	199	0,441	219
6	536 (3 *b*)	4	2	0,46	31	0,481	308	0,451	311
7	554 (6 *b*)	5½	2						
8	680 (11)	9	½	0,13	43	0,139	441	0,129	418
10	755 (1)	0	0	—	—	—	—	—	—
12	826 (9)	7	2	0,18	23	0,158	220	0,211	247
16	1030 (12)	11	3	0,08	68	0,075	662	0,078	702
17	1070 (4)	4 *d*	1 *d*	0,34	11	0,341	110	p	—
18	1126 (6)	5	3	0,49	16	(0,353)	165	(0,632)	158
19	1157 (5)	4	3	0,80	12	(0,573)	118	(1,023)	130
20	1237 (8 *b*)	8	½	0,15	35	0,110	374	0,188	329
21	1264 (6)	4	½	p	—	p	—	p	—
26	1482 (3 *b*)	½ *d*	0 *d*	—	—	—	—	—	—
27	1586 (3)	8 *b*	7 *b*	0,64	38	0,541	402	0,738	366
28	1598 (7)								

Mit den Angaben von *Kohlrausch-Pongratz*[10] gute Übereinstimmung. Neu sind die Linien 698 (1), 807 (1 ?), 850 ($^1/_2$), 891 ($^1/_2$?), 1002 (1), 1288 ($^1/_2$), 1394 (1), 1423 (1), 1452 (1), 3084 (6) und die Aufspaltung der Linie 1589 (6 *b*) in 1586 (3) + 1598 (7).

11. *o-Dichlorbenzol.* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ (Tabelle 13). Aufnahme mit großer Dispersion: A 182, m. F. I, t = 58, Ugd. ms., Rsp. mst., Verfärbung, n = 41.

$\Delta\nu$ = 150 (12 *sb*) (± *e*); 203 (7 *d*) (± *e*, ± *f*); 237 dopp. ? (2 *ssbd*) (*e*); 300 (0) (*e*); 332 (3) (± *e*, *f*); 428 (6) (± *e*, *f*); 468 (5 *bd*) (± *e*); 485 (6 *d*) (± *e*); 659 (10 *s*) (± *e*, *f*); 749 (0) (*e*); 793 (00) (*e*); 853 (00) (*e*); 1002 ($^1/_2$?) (*e*); 1019 (1—2 *d*) (*e*); 1039 (12 *s*) (*e*, *f*, *g*); 1128 (8 *d*) (*e*, *f*); 1158 (3) (*e*); 1169 ($^1/_2$) (*e*); 1273 (4) (*e*, *f*); 1345 (0) (*e*); 1390 (0) (*e*); 1456 (0) (*e*); 1571 (8 *d*) (*e*, *f*); 1609 ($^1/_2$) (*e*); 3072 (0) (*e*); 3143 (2) (*e*).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Dadieu-Kohlrausch-Pongratz*[11]; außerdem wurden noch folgende schwache Linien gefunden: 300 (0), 793 (00), 853 (00), 1002 ($^1/_2$?), 1169 ($^1/_2$), 1345 (0), 1390 (0), 1456 (0), 1609 ($^1/_2$).

12. *o-Brom-Chlor-Benzol.* $Br \cdot C_6H_4 \cdot Cl$ (Tabelle 14). Aufnahme mit großer Dispersion: A 213, m. F. I, t = 82, sehr schwach, Verfärbung, n = 14.

$\Delta\nu$ = 142 (6 *bd*) (*e*); 165 (4) (*e*); 231 (2 *d*) (*e*); 281 (3) (*e*); 386 (4) (*e*); 441 (7 *b*) (*e*); 460 (3) (*e*); 559 ($^1/_2$) (*e*); 645 (7) (*e*); 729 ($^1/_2$) (*e*); 755 (1) (*e*); 841 (0 *sb*) (*e*); 1023 (0) (*e*); 1036 (12) (*e*); 1122 (6 *b*) (*e*); 1158 (3) (*e*); 1221 ($^1/_2$) (*e*); 1269 (3) (*e*); 1308 (0) (*e*); 1377 ($^1/_2$) (*e*); 1452 (4 *b*) (*e*); 1566 (6) (*e*); 1573 (6) (*e*); 3061 (4 *b*) (*e*).

Gegenüber den Beobachtungen von *Kohlrausch-Pongratz*[10] erscheint die

Tabelle 13. o-Dichlorbenzol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 673, t=75		P. 674, t=79	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	150 (12 *sb*)	6 *d*	$5^1/_2$ *d*	0,83	36	0,77	90	0,89	83
2	203 (7 *d*)	3 *d*	3 *d*	0,79	33	0,76	34	0,82	31
3	237 (2 *sb*)	2 *d*	$1^1/_2$ *d*	0,82	33	0,84	31	0,81	35
6	428 (6)	3 *d*	2	0,95	19	0,86	17	1,04	21
7	468 (5 *b*)	5 *d*	0	0,37	34	0,33	33	0,41	35
8	485 (6 *d*)	5 *d*	0						
9	659 (10 *s*)	5	0	0,26	32	0,25	31	0,28	33
10	749 (0)	$^1/_2$	0	p ?	—	—	—	—	—
14	1019 ($^3/_2$ *d*)	1 *d*	0	p	—	—	—	—	—
15	1039 (12 *s*)	$7^1/_2$	$^1/_2$ *d*	0,16	46	0,15	49	0,17	45
16	1128 (8 *d*)	6	$^1/_2$ *d*	0,25	34	0,25	35	0,26	33
17	1158 (3)	$^1/_2$ *d*	$^1/_2$ *d*	0,76	19	0,74	18	0,78	20
19	1273 (4)	0	0	(0,95)	(14)	(1,17)	(14)	(0,73)	(14)
23	1571 (8 *d*)	4	$2^1/_2$	0,90	30	0,88	28	0,92	33
24	1609 ($^1/_2$)	$^1/_2$	0	p ?	—	—	—	—	—
25	3072 (6)	2	0	0,47	45	0,47	45	p	—

[11] *A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch* und *A. Pongratz*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **141**, 747 (1932); Mh. Chem. **61**, 426 (1932).

Tabelle 14. o-Brom-Chlor-Benzol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 695, t=74		P. 696, t=100	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	142 (15 *b*)	5	$4^1/_2$	0,81	49	0,69	48	0,93	50
2	165 (10)								
3	231 (6)	$1^1/_2$	1	1,05	21	dp	28	1,05	21
4	281 (7)	$1^1/_2$	1	dp	21	dp		1,02	21
5	386 (7)	$3^1/_2$	1	0,70	24	—	—	0,70	24
6	441 (7 *b*)	$4^1/_2$ *b*	2 *b*	0,62	41	(0,75)	42	0,62	40
9	645 (7)	$4^1/_2$	0	0,37	25	0,28	25	0,47	26
10	729 ($^1/_2$)	0	0	—	—	—	—	—	—
14	1036 (12)	7	$^1/_2$	0,12	56	0,11	56	0,15	57
15	1122 (6 *b*)	5	$^1/_2$	0,25	32	0,22	32	0,29	32
16	1158 (3)	2	2	0,73	17	0,71	17	0,76	18
17	1221 (?)	$^3/_4$	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
18	1269 (3)	$2^1/_2$	1	0,73	15	0,71	13	0,76	17
19	1308 (0)	$^1/_2$	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
20	1377 ($^1/_2$)	0	0	—	—	—	—	—	—
22	1566 (7)	5	$4^1/_2$	0,77	34	0,75	34	0,80	35
23	1573 (7)								

Tabelle 15. o-Anisidin.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 703, t=74		P. 704, t=104	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	180 (2 *b*)	$1^1/_2$ *d*	1	0,57	29	0,60	25	0,54	33
2	239 ($3^1/_2$ *b*)	$2^1/_2$	$^1/_2$	0,60	27	0,48	26	0,61	29
4	339 (1)	1	$^3/_4$	0,98	23	0,98	23	dp	—
5	452 (0 ?)	1	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
6	512 (3)	5	2	0,52	41	0,56	42	0,48	39
8	583 (2)	2	2	0,79	23	0,89	26	0,69	21
10	755 (8)	14	5	0,17	135	0,18	134	0,16	137
11	841 (2)	5	$^3/_4$	0,35	29	0,35	30	0,36	28
12	1025 (3)	7	$^3/_4$	0,18	44	p	—	0,18	44
13	1043 (4)	8	$^3/_4$	0,15	58	0,14	57	0,15	58
14	1158 (3)	$6^1/_2$	4	0,51	43	0,53	45	0,49	42
15	1188 (1)	4	1	p	—	—	—	—	—
16	1227 (1)	$4^1/_2$	1	0,34	20	p	—	0,34	20
17	1275 (3)	$7^1/_2$	$1^1/_2$	0,12	52	0,12	41	0,13	66
19	1340 (3)	$7^1/_2$	$1^1/_2$	0,14	46	0,13	46	0,16	46
20	1408 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
21	1458 ($^1/_2$)	4	2	0,57	18	0,50	18	0,64	18
22	1502 ($^1/_2$)	4	2	0,45	18	0,44	18	0,46	18
23	1591 (3)	8	6	0,68	63	0,69	63	0,68	64
24	1612 (3)	8	6						

Linie 1569 (7) in 1566 (4) + 1573 (4) aufgespalten; in der wegen der Lichtempfindlichkeit der Substanz unterexponierten Aufnahme fehlen einige schwache Linien, die früher gefunden wurden.

13. *o-Anisidin.* $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (Tabelle 15). Aufnahme mit großer Dispersion: A 223, m. F. I, t = 56, Substanz verfärbt; n = 25.

$\Delta\nu$ = 180 (2 *b*) (*e*); 239 ($1^1/_2$ *b*) (*e*); 300 (1) (*e*); 339 (1) (*e*); 452 (0) (*e* ?); 512 (3) (*e*); 545 (0), (*e*); 583 (2) (*e*); 731 (0 ?) (*e*); 755 (8) (*e*, *f*); 841 (2) (*e*); 1025 (3) (*e*); 1043 (5) (*e*); 1158 (3) (*e*); 1188 (1) (*e*); 1227 (1) (*e*); 1275 (3 *d*) (*e*); 1301 ($^1/_2$) (*e*); 1340 (3 *d*) (*e*); 1408 (0) (*e*); 1458 ($^1/_2$) (*e*); 1502 ($^1/_2$) (*e*); 1591 ($2^1/_2$) (*e*); 1612 ($3^1/_2$) (*e*); 3067 (2) (*e*).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Reitz-Ypsilanti*[12]; neu sind die Linien 300 (1), 452 ? (0), 545 (0), 731 (0 ?), 1188 (1), 1227 (1), 1301 ($^1/_2$), 1408 (0).

14. *o-Oxyanisol.* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Tabelle 16). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 234, m. F. I, t = 84; A 245 m. F. C., t = 56; n = 64.

$\Delta\nu$ = 186 (5 *b*) ($\pm$ *e*); 239 (2) (*k*, *e*); 308 (3) (*k*, *e*); 346 (3) (*e*); 458 (2 *b*) (*k*, *e*); 500 (2) (*k*, *e*); 534 (6) (*k*, *e*); 566 (1) (*e*); 583 (6) (*k*, *e*); 728 (1) (*k*, *e*); 758 (12) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 835 (5) (*k*, *e*); 998 (1) (*k*, *e*); 1024 (3) (*k*, *e*); 1039 (8) (*k*, *i*, *e*); 1154 (7) (*k*, *i*, *e*); 1171 (3) (*k*, *i*, *e*); 1204 (2) (*k*, *e*); 1260 (8) (*k*, *i*, *e*); 1300 (4) (*k*, *e*); 1352 (1 *sb*) (*k*, *e*); 1451 (4 *ssb*) (*k*, *e*); 1503 (2 *b*) (*k*, *e*); 1595 (6)

Tabelle 16. o-Oxyanisol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 724, t=72		P. 725, t=76	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	*e*	*J*	*e*	*J*	*e*	*J*
1	186 (5 *b*)	1	1	0,88	50	0,88	51	dp	50
2	239 (2)	1	1	dp	26	dp ?	—	dp	26
3	308 (4)	3	$2^1/_2$	0,70 ?	31	dp	29	0,70	33
4	346 (3)	3	1	p	—	p	—	p	—
5	458 (2 *b*)	2	2	0,92	31	0,97	31	0,87	31
6	500 (2)	3	2	0,62	28	0,66	29	0,58	27
7	534 (6)	5	4	0,67	47	0,64	48	0,71	46
9	583 (6)	5	4	0,83	45	0,85	45	0,81	44
11	758 (12)	12	3	0,14	171	0,13	178	0,16	164
12	835 (5)	5	$^3/_4$	0,34	36	0,33	31	0,36	40
15	1039 (8)	10	2	0,14	81	0,13	83	0,15	79
16	1154 (7)	6	4	} 0,52	50	0,53	50	0,53	50
17	1171 (3)	3	0						
18	1204 (2)	3	$^1/_2$	[p]	—	[p]	—	[p]	—
19	1260 (8)	8	$^3/_2$	0,19	67	0,19	67	p	—
20	1300 (4)	4	$^3/_2$	0,38	29	0,38	29	p	—
21	1352 (2 *b*)	3	0	0,69	24	p	—	0,69	24
22	1451 (4 *sb*)	3	2	0,97	32	0,91	33	1,03	31
23	1503 (2 *b*)	3	0	0,70	15	p	—	0,70	15
24	1595 (6)	} 8 *sb*	7 *sb*	0,91	57	0,90	56	0,93	57
25	1612 (4 *b*)								

[12] *A. Reitz* und *G. Ypsilanti*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **144**, 431 (1935); Mh. Chem. **66**, 299 (1935).

(*k*, *e*, *f*); 1612 (4 *b*) (*k*, *e*); 2843 (3) (*k*); 2921 (2) (*k*); 3028 (2 ?) (*k*); 3056 (3) (*k*); 3069 (8) (*k*, *i*); 3621 (0 *b*) (*k*).

Im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Reitz-Ypsilanti*[12]; neu treten die Linien 566 (1), 998 (1), 1171 (3), 1612 (4 *b*), 3621 (0 *b*) auf; 3071 (9 *b*) erscheint aufgespalten in 3056 (3) + 3069 (8).

15. *o-Dimethoxy-benzol.* $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$. Aufnahmen mit großer Dispersion: A 236, m. F. I, t = 90½; A 241, m. F. C., t = 62; n = 59.

$\Delta\nu$ = 167 (3 *b*) (*e*); 207 (2 *b*) (± *e*); 279 (00) (*e*); 318 (½) (*e*); 377 (4 *b*) (*e*); 476 (2 *b*) (*k*, *e*); 534 (0) (*e*); 580 (4) (*k*, *e*); 730 (2) (*k*, *i*, *e*); 752 (12) (*k*, *i*, *e*, *f*, *g*); 810 (1) (*k*, *e*); 1028 (2) (*k*, *e*); 1052 (6) (*k*, *e*, *f*); 1161 (6) (*k*, *i*, *e*, *f*); 1183 (2) (*k*, *e*); 1253 (5) (*k*, *e*); 1300 (1) (*k*, *e*); 1330 (8 *b*) (*k*, *i*, *e*, *g*); 1440 (1) (*k*, *e*); 1454 (5 *b*) (*k*, *e*, *f*); 1503 (2) (*k*, *e*); 1589 (9) (*k*, *e*, *f*); 2818 (2 *b*) (*k*); 2834 (6) (*k*, *i*); 2905 (0) (*k*); 2928 (2) (*k*); 2948 (2) (*k*); 3002 (7 *b*) (*k*); 3063 (6 *b*) (*k*); 3074 (8 *b*) (*k*).

Gegenüber den Beobachtungen von *Kohlrausch-Pongratz*[13] wurden folgende Linien neu gefunden: 279 (00), 318 (½), 1440 (1), 1503 (2), 3063 (6 *b*). Im übrigen recht gute Übereinstimmung.

Tabelle 17. o-Methoxy-methyl-benzol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 603, t=48		P. 604, t=18	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	175 (5 *b*)	3½	3	[0,70]	[54]	[0,648	66	0,723	415]
2	234 (3 *b*)	1½ *b*	1	[0,74]	[32]	[0,673	36	0,769	290]
3	286 (2 *b*)	1 *b*	½	[0,65]	[22]	[0,703	23	0,617	207]
4	329 (2)	½ *d*	0	[0,60]	[15]	[0,399	13	0,694	161]
5	436 (1)	¾	¼	1,03	6	0,96	35	1,07	83
6	496 (7)	5	3½	0,48	37	0,346	354	0,544	389
7	548 (0)	¼	0	—	—	—	—	—	—
8	586 (4)	2	1	0,81	19	0,627	159	0,898	220
11	745 (12)	12	3½	0,11	97	0,088	95	0,124	986
15	990 (2)	4	½	0,28	10	0,182	8	0,327	417
16	1050 (9)	9½	1½	0,12	54*	0,098	54*	0,138	536*
18	1158 (4)	4	3	0,58	24	0,521	24	0,656	242
19	1196 (2)	4	1 *d*	0,23	18	0,154	19	0,273	181
20	1240 (6 *b*)	8½	1 *d*	0,11	41	0,072	408	0,125	424
22	1306 (3)	3½	1	0,19	27	0,143	335	0,220	177
23	1376 (3 *s*)	3	1½	0,50	12	0,416	106	0,549	127
24	1446 (2 *b*)	3 *sb*	3 *sb*	0,51	16	0,633	17	0,451	154
26	1496 (0)	1	—	—	—	—	—	—	—
28	1601 (7)	8½	7	0,59	44	0,544	458	0,612	416
29	2834 (½)	1	—	—	—	—	—	—	—
30	2919 (5 *b*)	3	—	0,27	40	0,216	327	0,298	475
31	2952 (2)	1½ *d*	—	—	—	—	—	—	—
32	3005 (3)	½	—	—	—	—	—	—	—
33	3070 (6 *b*)	3 *sb*	—	0,44	46	0,314	26	0,502	449

436, 1194 auf Überdeckung korrigiert; 604 dopp. Gewicht.

[13] *K. W. F. Kohlrausch* und *A. Pongratz*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **143**, 358 (1934); Mh. Chem. **65**, 6 (1934).

16. *o-Methoxy-methyl-benzol.* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (Tabelle 17). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 108, m. F. I, t = 36, Ugd. s., Sp. st.; A 109 o. F., t = 24, gelb geworden (nur im Violett brauchbar); n = 67.

$\Delta\nu$ = 175 (5 *ssb*) ($\pm$ *e*); 234 (3 *b*) (*e*); 286 (2 *b*) ($\pm$ *e*); 329 (2) (*e*); 436 (1) (*e*); 496 (7 *b*) (*k*, $\pm$ *e*, *f*); 548 (0) (*k*, *e*); 586 (4) (*k*, *e*); 610 (0) (*k*, *e*); 721 (1) (*k*, *e*); 745 (12) (*k*, *i*, $\pm$ *e*, *f*, *g*); 783 (1) (*k*, *e*); 817 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 842 (1) (*k*, *e*); 990 (1) (*k*, *e*); 1031 (1) (*k*, *e*); 1050 (9) (*k*, *f*, *e*); 1118 (00) (*e*); 1158 (4) (*k*, *e*, *f*); 1196 (2) (*k*, *e*); 1240 (6 *sb*) (*k*, *e*, *f*); 1285 (1) (*e*); 1306 (3) (*k*, *e*); 1376 (3 *s*) (*k*, *e*); 1446 (2 *sb*) (*k*, *e*); 1496 (0 *b*) (*k*, *e*); 1588 (2) (*e*); 1601 (7 *s*) (*k*, *e*, *f*); 2834 ($^1/_2$) (*e*); 2919 (5 *b*) (*q*, *p*, *e*); 2952 (00) (*e*); 3005 (3) (*e*); 3070 (6 *b*) (*q*, *p*, *e*).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Reitz-Ypsilanti*[12]; neue Linien: 610 (0), 783 (1), 842 (1), 1031 (1), 1118 (00), 1285 (1), 1588 (2). Die Linie 817 (1 *s*) kann dem p-Derivat, die Linien 711 (1), 817 (1 *s*), 989 (1) können dem m-Derivat zugeordnet werden.

17. *o-Chloranisol.* $Cl \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (Tabelle 18). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 237, m. F. I, t = 81; A 238, m. F. C., t = 62; n = 87.

$\Delta\nu$ = 160 (6 *ss bd*) (*k*, $\pm$ *e*); 204 (4 *b*) ($\pm$ *e*); 288 (1 *sb*) (*e*); 410 (6 *b*) (*k*, $\pm$ *e*, *f* ?); 444 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 493 (7) (*k*, $\pm$ *e*, *f*); 546 (0) (*e*); 576 (1 *b*) (*k*, *e*);

Tabelle 18. o-Chloranisol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 718, t = 96 1/2		P. 719, t = 127	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	160 (0 *ssb*)	6 *d*	6 *d*	0,84	80	0,85	60	0,82	101
2	204 (4 *b*)	4 1/2 *d*	4	0,90	58	0,82	59	0,99	58
3	288 (1 *b*)	0	0	—	—	—	—	—	—
4	410 (6 *b*)	6 *b*	1/2 *d*	0,18	59	0,21	49	0,16	69
6	493 (7)	5	3	0,52	47	0,44	45	0,60	49
7	546 (0)	1	1	—	—	—	—	—	—
8	576 (1 *b*)	2 1/2	2 1/2	0,77	22	0,75	21	0,79	22
10	685 (10)	7 1/2	1	0,15	65	0,16	69	0,14	62
12	753 (1 *b*)	1/2	1/2	0,75	15	0,75	17	0,75	13
13	796 (8)	6 1/2	1/2	0,18	41	0,18	51	0,19	32
14	844 (0)	0	0						
19	1041 (12)	10	4	0,12	111	0,11	119	0,12	104
21	1092 ($^1/_2$)	2	2	0,65	15	0,65	15	dp ?	—
22	1133 (1)	3 1/2	3 1/2	0,53	17	0,53	17	dp ?	—
23	1162 (6)	5	5	0,86	48	0,98	49	0,74	47
24	1183 (4)	4	0	p	—	p	—	p	—
26	1250 (7)	8	1/2	0,22	42	0,22	42	0,22	43
27	1274 ($^1/_2$)	1/2	0	—	—	—	—	—	—
28	1300 (4)	5	1/2	0,34	30	0,35	29	0,33	30
29	1360 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
30	1436 ($^1/_2$)								
31	1463 ($^1/_2$)	1 1/2	1 1/2	0,94	21	0,88	22	1,01	21
32	1486 (2)	1 1/2	1 1/2	0,87	18	0,85	20	0,89	16
33	1576 (6)								
34	1588 (6)	7 *b*	6 1/2 *b*	0,80	52	0,80	50	0,80	55

611 (0?) (*e*); 685 (10) (*k, e, f*); 712 (1) (*k, e*); 753 (1 *b*) (*k, e*); 785 ($^1/_2$) (*k, e*); 796 (8) (*k, i, e, f*); 844 (0) (*k, e*); 880 (0) (*k, e*); 925 (0) (*k, e*); 995 (2) (*k, e*); 1025 (2) (*k, e*); 1041 (12) (*k, i, e, f, g*); 1065 (1) (*k, e*); 1092 ($^1/_2$) (*k, e*); 1133 (1) (*k, e*); 1162 (6) (*k, e, f*); 1183 (4) (*k, e*); 1208 (0) (*k, e*); 1250 (7) (*k, e*); 1274 (2) (*k, e*); 1300 (4) (*k, e*); 1360 (0) (*k, e*); 1436 ($^1/_2$) (*k, e*); 1463 ($^1/_2$) (*k, e*); 1486 (2) (*k, e*); 1576 (6) (*k, e*); 1588 (6) (*k, e*); 2831 (2 *d*) (*k*); 2945 (2) (*k, i*); 3004 ($^1/_2$) (*k, i*); 3068 (9) (*k, i*); 3076 (8 *b*) (*k*).

Gegenüber den Messungen von *Reitz-Ypsilanti*[12] wurden folgende Linien neu gefunden: 444 ($^1/_2$), 611 (0!), 785 ($^1/_2$), 880 (0), 925 (0), 995 (2), 1065 (1), 1092 ($^1/_2$), 1208 (0), 1360 (0); die Linie 3072 (10 *b*) erscheint aufgespalten in 3068 (9) + 3076 (8 *b*).

18. *o-Bromanisol.* $Br \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (Tabelle 19). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 217, m. F. I, Substanz verfärbt, t = 76; A 218, m. F. I, t = 71, Substanz eingeschmolzen; A 219, m. F. C., Substanz verfärbt; n = 41.

$\Delta\nu$ = 146 (7 *sb*) (± *e*); 167 (5 *sb*) (± *e*); 218 (0?) (*e*); 280 (2) (± *e, f*); 325 (4 *b*) (± *e*); 437 (0) (*e*); 482 (4 *d*) (*e*); 542 (0?) (*e*); 569 ($^1/_2$) (*e*); 659 (5) (*e*); 708 (0) (*e*); 749 (0) (*e*); 792 (5) (*e, f*); 840 (0) (*e*); 997 (0?) (*e*); 1022 ($^1/_2$) (*e*); 1032 (10) (*k, e*); 1054 (1) (*e*); 1082 (0) (*e*); 1124 (0) (*e*); 1161 (4) (*e*); 1180

Tabelle 19. o-Bromanisol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 701, t=72		P. 702, t=108	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	146 (7 *b*)	$5^1/_2$	$5^1/_2$	0,82	80	0,73	82	0,92	79
2	167 (5 *sb*)	4	3						
4	278 (3)	$^1/_2$	0	p	—	p	—	p	—
5	325 (4 *b*)	$4^1/_2$	1	0,34	44	0,37	44	0,31	44
6	437 (0)	$^1/_2$	0	—	—	—	—	—	—
7	482 (4 *d*)	4	$^3/_4$	0,42	31	0,41	31	0,44	31
8	542 (0)	$^3/_4$	0	—	—	—	—	—	—
9	569 ($^1/_2$)	$^3/_4$	0	—	—	—	—	—	—
10	659 (5)	$5^1/_2$	$^1/_2$	0,20	38	0,20	38	p	—
11	708 (0)	$^1/_2$	0	—	—	—	—	—	—
12	749 (0)	$^1/_2$	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
13	792 (5)	$5^1/_2$	$^1/_2$	0,23	35	0,31	36	0,16	35
14	838 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
15	997 (1)	1	$^1/_2$	p	—	p	—	—	—
17	1032 (10)	8	$2^1/_2$	0,17	82	0,19	75	0,15	89
18	1054 (1)	1	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
19	1082 (0)	$^1/_2$	0	—	—	—	—	—	—
20	1124 (0)	$^1/_2$	0	—	—	—	—	—	—
21	1161 (4)	4	3	0,74	31	0,78	32	0,69	31
22	1180 (2)	4	1	p	—	p	—	p	—
23	1248 (6)	5	1	0,33	40	0,47	43	0,20	38
25	1294 (3)	4	$1^1/_2$	0,28	25	p	—	0,28	25
26	1451 (1)	1	1	—	—	—	—	—	—
27	1479 (1)	1	1	0,79	18	0,82	18	0,76	18
28	1570 (5)	5 *sb*	4 *sb*	0,82	42	0,84	41	0,81	44
29	1581 (3)								

(2) (*e*); 1248 (6) (*k*, *e*); 1273 (1) (*e*); 1294 (3) (*e*); 1451 (1) (*e*); 1479 (1) (*e*); 1570 (5) (*k*, *e*); 1586 (3) (*e*); 2839 (1) (*k*); 2928 (1?) (*k*); 3061 (6) + 3069 (4) (*k*).

Verglichen mit den Beobachtungen von *Reitz-Ypsilanti*[12] ergibt sich recht gute Übereinstimmung; hinzu kommen die Linien 1022 ($^1/_2$), 1082 (0), 1124 (0); außerdem wurde die Linie 3061 (3) in 3061 (6) + 3069 (4) aufgespalten gefunden.

19. *o-Jodanisol.* $J \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$ (Tabelle 20). Eine Aufnahme mit großer Dispersion konnte wegen Verfärbung der Substanz nicht durchgeführt werden.

20. *o-Bromphenol.* $Br \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Tabelle 21). Aufnahmen mit großer Dispersion: A 226, m. F. I, t = 55, Substanz verfärbt; n = 31.

$\Delta\nu$ = 1062 (7 *sbd*) (± *e*); 210 (1) (*e*); 260 (3 *bd*) (± *e*); 297 (7) (± *e*, *f*); 473 (2) (*e*); 552 (5) (*e*); 617 (0?) (*e*); 654 (7) (*e*, *f*); 702 (0?) (*e*); 750 ($^1/_2$) (*e*); 830 (5) (*e*); 1023 (8) (*e*, *f*); 1027 (5) (*e*); 1041 (2) (*e*); 1116 ($^1/_2$) (*e*); 1155 (3) (*e*); 1192 (0) (*e*); 1201 (0) (*e*); 1248 (2) (*e*); 1291 (2) (*e*); 1332 ($^1/_2$) (*e*); 1453 (0) (*e*); 1473 (0) (*e*); 1579 ($2^1/_2$) (*e*); 1596 (2) (*e*).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Kohlrausch-Ypsilanti*[14];

Tabelle 20. o-Jodanisol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						Pl. 741, t = $62^1/_2$		Pl. 742, t = 57	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	140 (12 *sb*)	10 *b*	9 *b*	(0,67)	104	(0,564)	1132	(0,782)	948
2	248 (9)	8	5	0,41	86	0,406	904	0,420	834
3	301 (4)	5	$^1/_2$	0,35	38	(0,251)	363	0,463	395
4	370 (0)	$^1/_2$	$^1/_2$	p?	—	p?	—	p	—
5	426 (0)	$^1/_2$	$^1/_2$	dp?	—	dp?	—	dp	—
6	476 (4)	4	1	0,65	25	0,646	247	0,663	258
7	540 (0)	$^1/_2$	$^1/_2$	dp	10	(1,476)	104	dp	—
8	572 (2)	$^1/_2$	$^1/_2$	dp	13	(1,332)	133	0,982	136
9	645 (7)	7	1	0,17	45	0,144	461	0,212	440
10	748 (2)	$^1/_2$	$^1/_2$	—	—	—	—	—	—
11	789 (6)	7	1	0,18	34	0,198	339	0,157	335
12	831 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
13	1018 (7)	11	5	0,22	57	0,219	606	0,217	538
14	1048 (3)	7	$^1/_2$	0,19	25	0,188	227	0,199	281
15	1159 (4)	$6^1/_2$	5	0,52	31	0,500	309	0,543	320
16	1179 (3)	6	2						
17	1243 (6)	11	3	0,17	46	0,145	474	0,192	443
18	1287 (3)	7	3	0,33	29	0,279	266	0,371	305
19	1339 ($^1/_2$)	1	0	—	—	—	—	—	—
20	1449 (1)	4	3	—	—	—	—	—	—
21	1470 (2)	4	3	0,66	18	0,640	164	0,674	204
22	1572 (6 *b*)	10 *b*	9 *b*	0,76	51	0,706	503	0,812	528

[14] *K. W. F. Kohlrausch* und *G. Ypsilanti*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **144**, 407 (1935); Mh. Chem. **66**, 285 (1935).

Tabelle 21. o-Bromphrenol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 707, t=71½		P. 708, t=106	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	162 (7 *b*)	6 *b*	6 *b*	0,82	109	0,89	111	0,75	107
2	210 (1)	1 *d*	1 *d*	dp ?	—	—	—	—	—
3	260 (3 *b*)	2½	2½	0,71	29	0,66	24	0,76	33
4	297 (7)	6	4	0,34	75	0,30	76	0,39	75
5	473 (2)	2	¾	0,59	15	0,63	14	(0,54)	15
6	552 (5)	5	3	0,48	35	0,41	34	0,55	37
7	617 (0)	½	½	—	—	—	—	—	—
8	654 (7)	5½	0	0,15	39	0,15	39	0,15	39
9	702 (0 ?)	½	½	—	—	—	—	—	—
11	830 (5)	6	0	0,14	39	0,13	39	0,15	39
12	1025 (8)	8	2½	0,13	58	0,11	59	0,15	57
14	1041 (2)	½	0	—	—	—	—	—	—
15	1116 (½)	2	½	p	—	—	—	—	—
16	1155 (3)	2½	1	0,56	14	0,53	14	0,60	13
19	1248 (2)	5 *d*	2 *d*	0,14	17	0,15	18	0,13	17
20	1291 (2)	5 *d*	2 *d*	0,28	20	(0,26)	21	(0,31)	20
21	1332 (½)	¾	½	—	—	—	—	—	—
22	1453 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
23	1473 (0)	0	0	—	—	—	—	—	—
24	1579 (2½)	5	4½	0,72	24	0,67	25	0,76	22
25	1596 (3)								

Tabelle 22. Dibrombenzol.

Nr.				Mittelwerte		Einzelmessungen			
						P. 739, t=71		P. 740, t=49½	
	$\Delta\nu$	i_π	i_σ	ϱ	J	ϱ	J	ϱ	J
1	128 (7)	14 *b*	13 *b*	dp	—	dp	—	dp	—
2	136 (4)								
3	217 (5)	6	6	0,72	50	0,712	486	0,727	518
4	250 (5)	4	4	0,61	36	(1,091)	360	(0,607)	359
5	358 (3)	16	4	0,19	170	0,173	1934	0,210	1472
6	375 (12)								
7	430 (½)	0	0	—	—	—	—	—	—
8	638 (7)	7	2	0,24	50	0,260	524	0,233	489
14	1000 (3)	2	1	—	—	—	—	—	—
16	1035 (14)	18	4	0,08	162	0,076	1706	0,093	1555
18	1106 (7)	8	5	0,17	62	0,177	653	0,168	592
19	1158 (4)	6	6	0,78	34	0,714	329	0,835	349
20	1268 (5)	6	6	0,83	30	0,811	286	0,852	308
21	1373 (1)	1	0	—	—	—	—	—	—
22	1444 (1)	½	0	—	—	—	—	—	—
23	1565 (8)	10	10	0,80	80	0,676	804	0,838	798

neu kommen die Linien 617 (0?), 702 (0?), 1027 (5), 1192 (0), 1201 (0), 1456 (0), 1473 (0) hinzu; aufgespalten erscheint die Linie 1584 (4 *b*) in 1579 ($2^1/_2$) + 1596 (2).

21. *o-Dibrombenzol.* $Br \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (Tabelle 22). Aufnahme mit großer Dispersion: A 265, m. F. I, t = $72^1/_2$; Ugd. s-m, Rsp. m.; n = 34.

$\Delta\nu$ = 128 (9) (± *e*); 136 (6) (± *e*); 217 (5) (± *e*); 250 (5) (± *e*); 358 (3) (*e*); 375 (12) (± *e*, *f*); 430 ($^1/_2$) (*e*); 638 (7) (*e*, *f*); 746 ($^1/_2$) (*e*); 778 ($^1/_2$) (*e*); 854 (0) (*e*); 989 (0) (*e*); 1000 (3) (*e*); 1013 (2) (*e*); 1035 (14) (*e*, *f*, *g*); 1070 (1) (*e*); 1106 (7) (*e*); 1158 (4) (*e*); 1268 (5) (*e*); 1373 (1) (*e*); 1444 (1) (*e*); 1565 (8) (*e*, *f*, *g*); 3063 (3) (*e*).

Im allgemeinen gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Kohlrausch-Ypsilanti*[14]; hinzu kommen einige schwache Linien: 430 ($^1/_2$), 746 ($^1/_2$), 778 ($^1/_2$), 854 (0), 1013 (2). Die Linie 135 (12 *b*) erscheint aufgespalten in 128 (9) + + 136 (6). 989 (0) wird als zum meta-, 1070 (1) als zum para-Derivat gehörig angesehen.

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 155. Verschiedene Säure-Ester.

Von

R. Högler und L. Kahovec.

261. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

(Eingelangt am 21. Januar 1944. Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1944.)

Zur Ergänzung der im hiesigen Institut angestrebten Raman-spektroskopischen Systematik der Substanzen mit Carbonylgruppe erwies es sich u. a. als notwendig, eine Anzahl von Messungen, die bereits von anderen Autoren durchgeführt wurden, mit der eigenen Apparatur zwecks Erhöhung der Vergleichbarkeit zu wiederholen. So wurden der n- und i-Propyl-, der n- und sekundär-Butylester der Essigsäure, der n-Propyl- und i-Butylester der Propionsäure, ferner Phenylacetat und Diphenylcarbonat und endlich o-, m-, p-jodbenzoesaures Äthyl spektroskopiert; neu beobachtet wurde an trimethylessigsaurem n-Propyl und an N-Dimethylbenzamid. Die Versuchsergebnisse und Literaturhinweise sind im Anhang zusammengestellt.

Entsprechend der Zweckbestimmung dieser Beobachtungen sollen sie im Rahmen einer zusammenfassenden Besprechung der Carbonylfrequenzen ihre Verwendung finden. Hier sei nur vorgreifend ein Teil der an Fettsäureestern erhaltenen Messungsergebnisse betreffend die CO-Frequenz tabellarisch mitgeteilt; die angegebenen Zahlenwerte, die durchwegs mit derselben Apparatur gewonnen wurden, stimmen mit den Angaben im Anhang dieser und anderer Arbeiten nicht ganz überein, da sie, wie a. a. O. mitgeteilt werden wird, durch ein verbessertes Meßverfahren aus dem vorhandenen Plattenmaterial abgeleitet wurden.

Wenn die Zahlenwerte der Ester-CO-Frequenz auch nur maximal um 8% variieren, so ist doch der bekannte Einfluß der Verzweigung, sei es in der Säurekette R, sei es in der Esterkette R′ deutlich daran erkennbar, daß die Werte der Tabelle von links oben nach rechts unten abnehmen. — Während in dieser Hinsicht der Eingriff in R und R′ zum gleichen Ergebnis führt, ist dies beim Übergang von Alkyl zu Phenyl nicht der Fall. Ersetzt man nämlich R durch C_6H_5, dann ergibt sich, wie ja ebenfalls

lange bekannt, eine Frequenzerniedrigung; z. B. 1715 im benzoesauren Äthyl. Ersetzt man aber R′ durch C_6H_5, dann bewirkt dies[1] überraschenderweise eine Frequenzerhöhung; z. B. 1755 in Phenylacetat. Auch auf diese Verhältnisse soll an anderer Seite näher eingegangen werden.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten den Dank auszusprechen.

CO-Frequenzen in Fettsäureestern. R·CO·OR′.

	Essigsäure-	Propionsäure-	n.Buttersäure-	n-Valeriansäure-	i-Valeriansäure-	i-Buttersäure-	Trimethyl-essigsäure-
Methylester	1736	1735	1734	1733	1734	1734	1731
Äthylester	1735	1733	1732	1732	1731	1728	1727
n-Propylester	1734	1732	1734	1733	1732	1730	1725
n-Butylester	1735	1733	1732	1733	1731	1730	1726
i-Butylester	1733	1733	1733	1733	1733	1734	n. b.
i-Propylester	1730	1728	1725	1730	1725	1726	1722
sek.-Butylester	1729	1730	1725	1728	1727	1727	n. b.
tert.-Butylester	1728	1729	1727	1730	1726	1722	n. b.

n. b. . . . nicht bearbeitet.

Anhang.

Die nachfolgenden Fettsäureester wurden, soweit nicht käufliche Präparate zur Verfügung standen, in der üblichen Weise durch Veresterung der Säure mit dem entsprechenden Alkohol dargestellt.

1. *Essigsaures n-Propyl.* $H_3C{\cdot}CO{\cdot}OC_3H_7$ *(Kahlbaum).* Dreimalige Destillation. $Sdp._{760}$ 100 bis 101,8° (Lit. Sdp. 101,6°). $n_D^{20} = 1{,}3818$ (Lit. $n_D^{20} = 1{,}3844$). Aufnahmen: N 3401, m. F., t = 12; 3402, m. F. C., t = $7^1/_2$; Ugd. m., Sp. m. st.; n = 36.

$\Delta\nu$ = 141 (5) (*e* ?); 242 (2 *b*) (*e*); 346 (7) (*e*); 407 (4) (*k*, *e*); 485 (1) (*e*); 628 (8) (*k*, *e*); 754 ($^1/_2$) (*e*); 834 (6) (*k*, *e*); 874 (6 *b*) (*k*, *e*) + 899 (6 *b*) (*k*, *e*); 963 (5) (*k*, *e*); 1040 (5) (*k*, *i*, *e*); 1104 ($^1/_2$) (*e*); 1203 (0) (*e*); 1281 (3 *b*) (*k*, *e*); 1357 ($^1/_2$) (*e*); 1448 (10 *sb*) (*k*, *e*); 1730 (8) (*e*); 2727 (2) (*k* ?); 2874 (9) (*k*, *e*); 2935 (12) (*k*, *i*, *e*); 2972 (9) (*k*, *i*, *e*).

Neu gegenüber den bisherigen Beobachtungen *(Daure,*[2] *Cheng*[3]*)* ist die Aufspaltung der Frequenz 874 + 899; im übrigen gute Übereinstimmung in den Hauptwerten; nur sind hier wie auch später *Chengs* Frequenzwerte etwas (5 bis 10 cm^{-1}) zu hoch.

2. *Essigsaures i-Propyl.* $H_3C{\cdot}CO{\cdot}OCH(CH_3)_2$. $Sdp._{734}$ 88 bis 91° (Lit.

[1] Vgl. z. B. *G. V. L. N. Murty* und *T. R. Seshadri*, Proc. Indian Acad. Sci. **10**, 307 (1939). — *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrausch*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **152**, 145 (1943); Mh. Chem. **74**, 333 (1943).

Sdp.$_{732}$ 91 bis 93,4°); n_D^{20} = 1,3759 (Lit. n_D^{25} = 1,3740). Aufnahmen: N 3405, m. F., t = 12; N 3406, m. F. C., t = 8; Ugd. m., Sp. st.; n = 38.

$\Delta\nu$ = 215 (4 *b*) (*e*); 317 (8) (*k*, ± *e*); 404 (3) (*e*); 430 (6) (*k*, *e*); 478 (1) (*e*); 625 (10) (*k*, *e*); 816 (10) (*k*, *i*, *e*); 885 (7) (*k*, *e*); 957 (9) (*k*, *e*); 1010 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1109 (6) (*k*, *e*); 1147 (5) (*k*, *e*); 1178 (4) (*k*, *e*); 1340 (8 *b*) (*k*, *e*); 1448 (10 *b*) (*k*, *e*); 1729 (7) (*e*); 2878 (4) (*k*, *e*); 2918 (8) (*k*, *e*); 2942 (4) (*k*, *e*); 2984 (12) (*k*, *i*, *e*).

Gute Übereinstimmung mit *Chengs* Angaben.

3. *Essigsaures n-Butyl.* $H_3C \cdot CO \cdot OC_4H_9$ *(Kahlbaum).* Dreimalige Destillation. Sdp.$_{740}$ 125,2 bis 127,2° (Lit. Sdp.$_{740}$ 125,1°); n_D^{20} = 1,3935. Aufnahmen: N 3403, m. F., t = 12; 3404, m. F. C., t = 8; n = 44.

$\Delta\nu$ = 218 (5) (*e*); 251 (2) (*e*); 303 (4 *b*) (*e*); 326 (3 *b*) (*e*); 384 (0) (*e*); 422 (1) (*e*); 500 (1) (*e*); 631 (9) (*k*, *e*); 731 (0) (*e*); 798 (2) (*e*); 833 (6) (*k*, *e*); 874 (1) (*e*); 915 (4) (*k*, *e*); 1028 (3) (*k*, *e*); 1063 (4) (*k*, *e*); 1115 (4) (*k*, *e*); 1138 ($^1/_2$) (*e*); 1161 ($^1/_2$ (*e*); 1222 (1 *b*) (*k*, *e*); 1298 (7) (*k*, *e*); 1362 (1 *b*) (*e*); 1448 (10 *b*) (*k*, *e*); 1734 (8) (*e*); 2718 (2) (*k*); 2876 (7) (*k*, *e*); 2908 (10) (*k*, *e*); 2934 (12) (*k*, *i*, *e*); 2962 (9) (*k*, *i*); 2990 (5) (*k*).

Von den bisherigen Messungen sind jene von *Morris*[4] ganz unzulänglich, während die Angaben von *Trumpy*[5] und *Cheng*[3] im tiefen Frequenzbereich unvollständig sind, im höheren mit den vorliegenden Beobachtungen im allgemeinen gut übereinstimmen.

4. *Essigsaures sekundär-Butyl.* $H_3C \cdot CO \cdot OCH(CH_3)C_2H_5$ *(Heyl).* Dreimalige Destillation. Sdp.$_{744}$ 111,3 bis 113,8° (Lit. Sdp.$_{744}$ 111,5 bis 112,0°); n_D^{20} = 1,3888 (Lit. n_D^{25} = 1,3866). Aufnahmen: N 3407, m. F., t = 12; 3408, m. F. C., t = 8; Ugd. m., Sp. st.; n = 46.

$\Delta\nu$ = 137 (1) (*e* ?); 203 (1 *b*) (*e*); 330 (4) (*e*); 414 (1) (*e*); 449 ($^1/_2$) (*e*); 496 (5) (*k*, *e*); 623 (8) (*k*, *i*, *e*); 771 (3) (*k*, *e*); 832 (5) (*k*, *e*); 859 (5) (*k*, *e*); 941 (6) (*k*, *e*); 987 (3) (*k*, *e*); 1022 (2) (*k*, *e*); 1097 (1) (*k*, *e*) + 1128 (2) (*k*, *e*); 1170 (2) (*k*, *e*); 1239 ($^1/_2$) (*e*); 1266 (3) (*k*, *e*); 1302 (2) (*k*, *e*); 1346 (5) (*k*, *e*); 1388 (1) (*k*, *e*); 1448 (9) (*k*, *e*); 1728 (7) (*e*); 2876 (6) (*k*, *e*); 2930 (10) (*k*, *i*, *e*); 2976 (10) (*k*, *e*).

5. *Propionsaures n-Propyl.* $H_5C_2 \cdot CO \cdot OC_3H_7$. Sdp.$_{760}$ 121 bis 122° (Lit. Sdp.$_{760}$ 122,2°); n_D^{20} = 1,3928. Aufnahmen: N 3384, m. F., t = 9; 3385, o. F., t = 8; Ugd. m., Sp. mst., n = 38.

$\Delta\nu$ = 215 (2 *b*) (*e*); 324 (3 *b*) (*e*); 410 (6) (± *e*); 488 ($^1/_2$) (*e*); 596 (3 *b*) (*k*, *e*); 663 (1 *b*) (*k*, *e*); 832 (6) (*k*, *e*); 861 (6) (*k*, *e*); 896 (7) (*k*, *e*); 943 (2) (*k*, *e*); 970 (2) (*k*, *e*); 1034 (5) (*k*, *e*); 1073 (6) (*k*, *e*); 1275 (3 *b*) (*k*, *e*); 1452 (10 *b*) (*k*, *e*); 1732 (9) (*e*); 2876 (10) (*k*, *i*, *e*); 2936 (14) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2975 (10) (*q*, *k*, *i*).

Die bisher vorliegenden Beobachtungen von *Morris*[4] und *High*[6] sind ganz unzureichend.

6. *Propionsaures i-Butyl.* $H_5C_2 \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Sdp.$_{760}$ 136,7 bis 137,3° (Lit. Sdp.$_{760}$ 136,8°); n_D^{20} = 1,3958. Aufnahmen: N 3389, m. F., t = 12; 3390, m. F. C., t = 7; Ugd. m., Sp. st.; n = 42.

$\Delta\nu$ = 210 (3 *b*) (*e*); 276 (3) (*e*); 397 (7) (*k*, *e*); 501 (3) (*k*, *e*); 604 (3) (*k*, *e*); 712 (0) (*e*); 820 (8) (*k*, *e*); 887 (5) (*k*, *e*); 964 (8) (*k*, *e*); 1017 (6) (*k*, *e*);

---

[2] *P. Daure*, Ann. Physique **12**, 58 (1930).
[3] *H. C. Cheng*, Z. physik. Chem., Abt. B **24**, 293 (1934).
[4] *C. S. Morris*, Physic. Rev. **38**, 141 (1931).

1078 (7) (*k, e*); 1128 (6) (*k, e*); 1250 (4) (*k, e*); 1276 (6) (*k, e*); 1296 (3) (*k, e*); 1334 (7) (*k, e*); 1454 (11 *b*) (*k, e*); 1731 (8 *b*) (*e*); 2879 (12) (*k, e*); 2909 (12) (*q, k*); 2943 (12) (*q, k, i, e*); 2972 (12) (*q, k*).

High gibt im Bereich unter 1800 nur die Linien 282 (5), 821 (3), 889 (2), 1456 (7), 1734 (4) an.

7. *Trimethylessigsaures n-Propyl.* $(H_3C)_3C \cdot CO \cdot OC_3H_7$). Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck. Sdp. wegen zu geringer Substanzmenge inkonstant; vermutlich noch zusätzlicher Propylalkohol in geringer Menge vorhanden. Sdp. 105 bis 125°; $n_D^{20} = 1{,}3972$. Aufnahmen: N 3398 und 3399, m. F., t = 12 und 14; 3400 m. F. C., t = 9; Ugd. m., Sp. mst.; n = 39.

$\Delta\nu$ = 178 (1) (*e*); 208 (2) (*e*); 237 (1) (*e*); 292 (1) (*e*); 340 (1) (*e*); 449 ($^1/_2$) (*e*); 582 (6) (*k, f, e*); 788 (7) (*k, f, e*); 865 (5) (*k, i, e*); 887 ($^1/_2$) (*e*); 940 (5) (*k, i, e*); 1034 (4) (*k, e*); 1106 ($^1/_2$) (*e*); 1212 (3) (*k, e*); 1280 (3) (*k, e*); 1446 (10 *b*) (*k, g, f, e*); 1723 (5) (*f, e*); 2874 (9) (*k, e*); 2926 (10) (*k, i, e*); 2974 (6) (*k, i, e*).

8. *Phenylacetat.* $H_3C \cdot CO \cdot OC_6H_5$ *(Kahlbaum).* Zweimalige Vakuumdestillation. $Sdp._{18}$ 87,5°; $Sdp._{760}$ 194 bis 195° (Lit. Sdp. 196,7°); $n_D^{19} = 1{,}5077$. Aufnahmen: N 3455, m. F., t = 6; 3456, m. F. C., t = 4; Ugd. ms., Sp. st.; n = 60.

$\Delta\nu$ = 214 (2) (*e*); 266 (6) ($\pm$ *e*); 332 (6) ($\pm$ *e*); 408 (0) (*k, e*); 489 (2) (*e*); 526 (6) (*k, e*); 588 (1) (*e*); 613 (6) (*k, f, e*); 664 (5) (*k, e*); 688 (2) (*e*); 747 (6) (*k, e*); 812 (6) (*k, e*); 831 (2) (*e*); 890 (3) (*k, e*); 940 (1) (*k, e*); 1000 (12) (*k, f, e*); 1025 (7) (*k, i, e*); 1062 (1) (*k, e*); 1158 (8) (*k, f, e*); 1190 (8) (*k, i, e*); 1258 (1) (*k, e*); 1304 ($^1/_2$) (*e*); 1360 (3) (*k, e*); 1421 (3) (*k, e*); 1591 (10) (*k, g, f, e*); 1736 (2) (*e* ?); 1755 (2) (*e*); 2930 (3) (*k, e*); 3022 (1) (*k*); 3068 (10 *sb*) (*k, i, e*).

Mit Ausnahme des tiefen Bereiches (< 500) recht gute Übereinstimmung mit den Angaben von *Murty-Seshadri*,[1] während jene von *Matsuno-Han*[7] weniger vollständig sind.

9. *Diphenylcarbonat.* $(C_6H_5 \cdot O)_2CO$ *(Kahlbaum).* Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 83° (nach vorherigem Sintern) (Lit. Schmp. 78°, 88°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 646 (Hge-Erregung), t = 62 (Kontinuumsgrenze 560); F_2 374 (Hgk-Erregung), t = 62; Ugd. s., Sp. m.; n = 25.

$\Delta\nu$ = 618 (2) (*e*); 649 (1) (*e*); 766 (0) (*e*); 788 (0) (*k, e*); 882 (4) (*k, e*); 914 (1) (*e*); 1000 (6) (*k, f, e*); 1020 (3) (*k, e*); 1072 ($^1/_2$) (*k, e*); 1166 (3) (*k, e*); 1239 (6) (*k, f, e*); 1590 (4) (*k, e*); 1765 (0) (*e*); 3070 (5) (*k, i*).

10. *N-Dimethylbenzamid.* $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. Dargestellt aus Benzoylchlorid und Dimethylamin in ätherischer Lösung nach *Hallmann*[8]; nach beendeter Reaktion wurde vom ausgeschiedenen Salz abfiltriert, die ätherische Lösung mit KOH getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum zweimal destilliert. $Sdp._{14}$ 142° (Lit. $Sdp._{15}$ 132 bis 133°). Schmp. 44° (Lit. Schmp. 41 bis 42°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 639, t = 95 (Grenze 450); F_2 364, t = 48; Ugd. m., Sp. s.; n = 34. Aufnahmen an der Schmelze: N 3382, m. F., t = 6; 3383, m. F. C., t = 4; Ugd. m., Sp. st.; n = 42.

---

[5] *B. Trumpy*, Kong. norske Vidensk. Selsk., Forh. 4, 103 (1931).
[6] *M. E. High*, Physic. Rev. 38, 1845 (1931).
[7] *K. Matsuno* und *K. Han*, Bull. chem. Soc. Japan 8, 333 (1933).

I geschmolzen: $\Delta\nu$ = 337 (8) (*k* ± *e*); 433 (3) (*e*); 615 (8) (*k*, *e*); 637 (5) (*k*, *e*);
II kristall. : $\Delta\nu$ = verdeckt ; 629 (½) (*k*, *e*);
I: 717 (9*b*) (*k*, *e*); 787 (5) (*k*, *e*); 848 (2) (*k*, *e*); 922 (4*b*) (*k*, *e*); 1000 (14) (*k*, *i*, *e*);
II: 727 (½) (*k*, *e*); 801 (0) (*k*, *e*); 868 (½) (*k*, *e*); 938 (½) (*k*, *e*); 1001 (5) (*k*, *e*);
I: 1026 (7) (*k*, *e*); 1080 (6 *b*) (*k*, *e*); 1160 (6) (*k*, *e*); 1215 (8) (*k*, *e*);
II: 1019 (½) (*e* ?); 1087 (0) (*k*, *e*); 1168 (0) (*e*); 1216 (2) (*k*, *e*);
I: 1392 (9) (*k*, *i*, *e*); 1441 (10) (*e*); 1498 (2) (*k*, *e*); 1601 (12) (*k*, *e*);
II: 1398 (3) (*k*, *e*); 1445 (3) (*k*, *e*); 1503 (½) (*k*, *e*); 1601 (4) (*k*, *e*);
I: 1628 (10) (*e*); 2850 (3) (*k*, *e*); 2928 (5) (*k*, *e*); — 3056 (12) (*k*, *e*);
II: — ; 2862 (1) (*k*); 2928 (5) (*k*); 2963 (½) (*k*); 3057 (8*b*) (*k*, *i*).

11. *o-Jodbenzoesaures Äthyl.* $J \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC_2H_5$. o-Jodbenzoesäure *(Heyl)* wurde mittels Thionylchlorid in das Säurechlorid umgewandelt und dieses mit abs. Alkohol umgesetzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde der Ester fünfmal im Vakuum destilliert, wobei er jedesmal zur Entfernung der Jodfärbung vorher mit Hg geschüttelt wurde. Sdp.$_{12}$ 151° (Lit. Sdp.$_{23}$ 163 bis 165°); n_D^{17} = 1,5843. Aufnahme: N 3373, m. F., t = 6; Ugd. m., Sp. st, n = 29.

$\Delta\nu$ = 140 (8) (± *e*); 163 (4) (*e*); 230 (7 *d*) (*e*); 296 (4) (*e* ?); 348 (7) (± *e*); 389 (2) (± *e*); 632 (8) (*e*); 682 (1) (*e*); 768 (5) (*e* ?); 787 (4) (*e* ?); 849 (6) (*g*, *f*, *e*); 1010 (7) (*e*); 1038 (8) (*e*); 1101 (5) (*e*); 1158 (7) (*e*); 1242 (7) (*e*); 1285 (8) (*e*); 1354 (1) (*e*); 1451 (6) (*f*, *e*); 1561 (3) (*e*); 1580 (10) (*e*); 1719 (8) (*f*, *e*).

Im Intervall 850 bis 1800 ist die Übereinstimmung mit dem von *Bonino-Manzoni*[9] angegebenen, viel schwächer exponierten Raman-Spektrum gut; diese Autoren finden zusätzlich: 2933 (1), 2978 (1), 3071 (2 *d*).

12. *m-Jodbenzoesaures Äthyl.* Darstellung durch Veresterung von m-Jodbenzoesäure *(Heyl)* mit abs. Alkohol und HCl-Gas. Dreimal im Vakuum destilliert. Sdp.$_{16}$ 160 bis 161° (Lit. Sdp.$_{24}$ 164 bis 165°). Aufnahmen: N 3355, m. F., t = 7; Ugd. m., Sp. m., n = 25.

$\Delta\nu$ = 190 (1) (*e* ?); 207 (1) (*e*); 251 (6) (*e*); 318 (0) (*e*); 402 (0) (*e*); 463 (0) (*e*); 562 (1) (*e*); 641 (5) (*e*); 701 (1) (*e*); 796 (1) (*e*); 857 (2) (*e*); 993 (8) (*f*, *e*); 1058 (2) (*e*); 1105 (2) (*e*); 1251 (1) (*e*); 1290 (½) (*e*); 1442 (0) (*e*); 1585 (7) (*f*, *e*); 1716 (6 *d*) (*f*, *e*); 2838 (2) (*e*); 2887 (2) (*e* ?), 2937 (2) (*e*).

Wieder ist erst ab 641 die Übereinstimmung mit den Angaben von *Bonino-Manzoni* erträglich.

13. *p-Jodbenzoesaures Äthyl.* Darstellung aus p-Jodbenzoesäure *(Heyl)* analog zu Nr. 12. Destillation im Hochvakuum; Sdp.$_{760}$ 281 bis 282° (Lit. Sdp. ?). Aufnahme: N 3365, m. F., t = 9; Ugd. st., Sp. st. n = 27.

$\Delta\nu$ = 188 (4) (± *e*); 249 (4) (*e*); 350 (1) (*e*); 403 (1) (*e*); 458 (½) (*e*); 622 (5) (*e*); 691 (5) (*e*); 774 (2) (*e*); 845 (6) (*e*); 877 (1) (*e*); 1052 (7) (*g*, *f*, *e*); 1105 (4) (*e*); 1171 (7) (*e*); 1270 (7 *b*) (*f*, *e*); 1308 (1) (*e*); 1358 (2) (*e*); 1385 (2) (*e*); 1442 (2) (*e*); 1482 (2) (*e* ?); 1583 (16 *b*) (*f*, *e*); 1713 (8 *b*) (*f*, *e*).

Bonino-Manzoni teilen ein unvollständiges Spektrum mit, das nur die stärksten Linien mit Frequenzen über 1000 cm^{-1} enthält.

---

[8] *F. Hallmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 846 (1876).

[9] *G. B. Bonino* und *R. Manzoni-Ansidei*, Mem. Accad. Bologna IX/1, 1933/34.

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 159: Benzolderivate XXIV (Typus Ar · HN · CO · X).

Von

E. Herz und J. Wagner.

265. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

(Eingelangt am 2. März 1944. Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1944.)

In Mitteilung 155[1] wurde unter anderem auf den eigenartigen Umstand verwiesen, daß je nachdem, ob in $R \cdot CO \cdot OR'$ die Alkylreste R bzw. R′ durch C_6H_5 ersetzt werden, das eine Mal eine Erniedrigung, das andere Mal eine Erhöhung der CO-Frequenz bewirkt wird. Für die angestrebte Systematik der Carbonylfrequenz schien es von Interesse nachzusehen, ob Ähnliches auch beim Ersatz von R′ durch C_6H_5 in den Molekülen $R \cdot CO \cdot NH \cdot R'$ eintritt. Zu diesem Zweck wurden die Raman-Spektren einer Anzahl von Vertretern der Konfiguration $X \cdot CO \cdot NH \cdot Ar$ mit X = R, OR, NH_2, Cl aufgenommen, und zwar durchweg am Kristallpulver. Den im Anhang ausführlich mitgeteilten Zahlenergebnissen sind die hier interessierenden Werte der CO-Frequenzen entnommen und in Tabelle 1 zusammengestellt.

Als Mittel für die CO-Frequenz in Molekülen der Form $Ar \cdot HN \cdot CO \cdot R$ mit $Ar = C_6H_5$ oder $Y \cdot C_6H_4$ oder $Y_2C_6H_3$ erhält man aus den Beispielen Nr. 1 bis 11 dieser Tabelle den Wert 1660. Damit ergibt sich die folgende Gegenüberstellung für die Frequenzverschiebung bei Ersatz von R bzw. R′ durch Ar in den Molekülen $R \cdot CO \cdot OR'$ bzw. $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R'$ bzw. $R \cdot CO \cdot NH \cdot R'$:

	a	*b*	*c*
I	$Ar \cdot CO \cdot O \cdot R'$ $\omega = 1720$	$R \cdot CO \cdot O \cdot R'$ $\omega = 1735$	$R \cdot CO \cdot O \cdot Ar$ $\omega = 1755$
II	$Ar \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R'$ $\omega = 1680$	$R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R'$ $\omega = 1710$	$R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Ar$ $\omega = 1700$
III	$Ar \cdot CO \cdot NH \cdot R'$ $\omega = 1628$	$R \cdot CO \cdot NH \cdot R'$ $\omega = 1640$	$R \cdot CO \cdot NH \cdot Ar$ $\omega = 1660$

[1] *R. Högler* und *L. Kahovec*, diese Berichte S. 27.

Tabelle 1. CO-Frequenzen in Ar·HN·COX.

	Name	Struktur-Formel	ω (C:O)
1.	Acetyldiphenylamin ...	$(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_3$	1665 (2)
2.	Acetanilid	$C_6H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1662 (2)
3.	Acettoluidid	ortho-$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1651 (2)
4.	„	meta-$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1672 (3)
5.	„	para-$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1663 (4)
6.	Acetphenylendiamin ...	meta-$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1653 (1)
7.	Phenacetin	para-$H_5C_2O \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_2$	1658 (4)
8.	Dichloracetanilid	2, 4-$Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$	1662 (7)
11.	Phenylacetanilid	$C_6H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3 \cdot C_6H_5$	1655 (3)
12.	Diphenylharnstoff-chlorid	$(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot CO \cdot Cl$	1726 ($^1/_2$)
13.	Methylphenylharnstoff-chlorid	$C_6H_5 \cdot (H_3C)N \cdot CO \cdot Cl$	1700 ($^1/_2$) ?
14.	Phenylurethan	$C_6H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$	1694 (1)
15.	Toluylharnstoff	ortho-$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot NH_2$	1648 (1)
16.	„	meta-$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot NH_2$	1636 (0)
17.	„	para-$H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot NH_2$	1655 (2)

Der Unterschied im konstitutiven Einfluß der Substituenten auf die O-Frequenz ist in diesen drei Doppelreihen (I, II, III bzw. *a*, *b*, *c*) sehr usgeprägt und charakteristisch. Es ergeben sich die folgenden, zum Teil llerdings schon länger bekannten Feststellungen, bei denen der üblicherweise als indifferent angesehene Substituent R bzw. CH_2 die Vergleichsrundlage abgibt:

1. Aryl als Substituent der Carbonylgruppe bewirkt (vgl. Reihe *a* mit *b*) im allgemeinen Frequenz*erniedrigung*, was durch Mesomerie und damit verbundene teilweise Aufrichtung der Doppelbindung ohne weiteres zu verstehen ist; dies wirkt sich in Reihe II merklich stärker aus als in I oder III, wo die Elektronenaffinität der Substituenten O und N mit jener des Carbonylsauerstoffes konkurriert.

2. N als Substituent bewirkt (vgl. Reihe III mit II) im allgemeinen Frequenz*erniedrigung*, wofür gleichfalls die durch die größere Elektronenaffinität des O-Atoms verursachte mesomere Verlagerung des nichtanteiligen Elektronenpaares des N-Atoms und die hiermit verbundene teilweise Aufrichtung der CO-Doppelbindung verantwortlich gemacht werden kann.

3. O als Substituent bewirkt dagegen (vgl. Reihe I mit II) im allgemeinen Frequenz*erhöhung*. Man möchte daraus im Sinne der hier angewendeten Art der Beschreibung schließen, daß der einfach gebundene Sauerstoff größere Elektronenaffinität besitzt als der doppelt gebundene, so daß letzterer durch Ladungsabgabe positiver, ersterer durch Ladungsaufnahme negativer wird und die CO-Doppelbindung ein wenig vom Charakter einer Dreifachbindung annimmt.

4. Aus dem eigenartigen Verhalten der Substituenten O · Ar un NH · Ar (vgl. Reihe *c* und *b*) müßte man dann folgern, daß bei Ersa von R′ durch Ar die Elektronenaffinität von O und N erhöht, die a den Carbonylsauerstoff bezogene relative Elektronegativität von O al verstärkt, die Elektropositivität von N vermindert wird.

5. Der Ersatz von R′ durch Ar in jenen Fällen, in denen der Su stituent X in X · CO · NH · R′ kein indifferentes Alkyl R ist, hat zu Unterschied von den Feststellungen in Punkt 4 keine so ausgesproche Wirkung, wie sich aus den folgenden Vergleichsbeispielen (vgl. Tab. Nr. 12 bis 17) ergibt:

Cl·CO·NH·R′ : $\omega = 1731$	Cl·CO·NH·Ar (Nr. 12) : $\omega = 172$
RO·CO·NH·R′ : $\omega = 1695$	RO·CO·NH·Ar (Nr. 14) : $\omega = 169$
H_2N·CO·NH·R′: $\omega = 1644$	H_2N·CO·NH·Ar (Nr. 15, 16, 17): $\omega = 164$

Die Elektronenaffinität des Substituenten X nimmt dabei von obe nach unten ab, ist aber stets größer als für X = R, in welchem Fall nach Punkt 4 eine Frequenzerhöhung um 20 cm^{-1} eintritt (Reihe III und *c*). Vermutlich ist es wieder (vgl. Punkt 1) die Konkurrenz zwische X und dem Carbonylsauerstoff, die die Wirkung auf die CO-Frequen vermindert bzw. in ihr Gegenteil verkehrt, was vielleicht bei der geringe Frequenzerniedrigung im Falle X = Cl der Fall ist.

Diese Feststellungen der Punkte 1 bis 5 gehen von der Voraussetzun aus, daß die beobachteten Frequenzänderungen der Testgruppe C:O *nu* auf konstitutive Einflüsse zurückzuführen sind und nicht oder nur zun Teil auf Veränderungen der Massen oder Valenzwinkel. Die Berechtigun zu dieser Voraussetzung wird im Rahmen einer im Entstehen begriffene zusammenfassenden Studie über die konstitutive Beeinflussung de Carbonylfrequenz erörtert werden.

Herrn Privatdozenten Dr. *L. Kahovec* haben wir für die präparative Behandlung der bearbeiteten Stoffe, der Deutschen Forschungsgemein schaft für die Unterstützung unserer Untersuchungen den Dank aus zusprechen.

Anhang.

Im folgenden bedeutet: F_1 . . . Festkörperapparatur 1, arbeitend mit Aufstrahlung und Hge-Erregung; F_2 . . . Festkörperapparatur 2, arbeitend mit Durchstrahlung (gekreuzte Filter) und Hgk-Erregung.

1. *Acetyldiphenylamin.* $(C_6H_5)_2N$·CO·CH_3 *(Kahlbaum).* Zweimal im Vakuum destilliert (∼ 0,02 mm, ∼ 130° Lufttemperatur). Schmp. 102 bis 103° (Lit. 99,5; 100, 101 bis 102; 103°). Aufnahmen: F_1 648 und 645, t = 69 und 72. Kontinuumsgrenze 550 cm^{-1}; F_2 376, t = 101; Ugd. m., Sp. s.

$\Delta\nu$ = 589 (1) (*e*); 612 (0) (*e*); 646 (1/2) (*k*, *e*); 712 (3) (*k*, *e*); 778 (1/2) (*k*, *e*); 980 (1) (*e*); 1003 (8) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1029 (0) (*e*); 1170 (1) (*e*); 1196 (2) (*e*); 1292

(0) (*k*, *e*); 1318 ($^1/_2$) (*e*); 1359 ($^1/_2$) (*e*); 1592 (4) (*k*, *e*); 1665 (2) (*e*); 2932 (1) (*k*); 3059 (5) (*k*).

2. *Acetanilid.* $C_6H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$ (Apothekerware) wurde ohne weitere Reinigung spektroskopiert. Schmp. 115 bis 116° (Lit. 115°). Aufnahmen: F_1 642, t = 55; Grenze 450; F_2 370, t = 56; Ugd. m., Sp. m.

$\Delta\nu$ = 614 (1) (*e*); 667 (1) (*k*, *e*); 752 ($^1/_2$) (*e*); 839 ($^1/_2$) (*e*); 1000 (7) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1033 (1) (*k*, *e*); 1076 (0) (*e*); 1176 (5) (*k*, *f*, *e*); 1233 (5) (*k*, *e*); 1264 (5) (*k*, *e*); 1320 (7) (*k*, *e*); 1365 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1433 (0) (*e*); 1498 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1599 (8) (*k*, *f*, *e*); 1662 (2) (*e*); 2926 (3) (*k*, *i*); 3013 (5) (*k*).

Mit diesen Ergebnissen zeigt das von *Thatte-Joglekar*[2] an der geschmolzenen Substanz gewonnene Spektrum nur wenig Übereinstimmung.

3. *Acet-o-toluidid.* $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$ *(Kahlbaum).* Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 112° (Lit. 110°). Aufnahme: F_1 663, t = 37, Grenze 490; Ugd. m., Sp. m. — Nur e-Erregung.

$\Delta\nu$ = 532 ($^1/_2$), 570 (1), 594 ($^1/_2$?), 664 ($^1/_2$), 722 (2), 751 (2), 779 (2), 1048 (5 *b*), 1103 ($^1/_2$), 1146 (2), 1200 (2), 1236 (5), 1274 (0), 1305 (5), 1379 (3), 1436 ($^1/_2$), 1495 ($^1/_2$), 1536 ($^1/_2$), 1575 (3), 1651 (2).

4. *Acet-m-toluidid (Kahlbaum).* Zweimal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 64° (Lit. 65,5°, 66°). Aufnahmen: F_1 659, t = 104, Grenze 470; F_2 397, t = 24; Ugd. m., Sp. m.

$\Delta\nu$ = 809 (0) (*e*); 1004 (6) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1108 (0) (*e*); 1170 (2) (*k*, *e*); 1262 (5) (*k*, *e*); 1322 (5) (*k*, *e*); 1367 (2) (*k*, *e*); 1430 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1495 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1548 (3) (*k*, *e*); 1602 (3) (*k*, *e*); 1672 (3) (*e*); 2858 (2) (*k*); 2920 (4) (*k*); 2988 (0) (*k*); 3049 (3) (*k*).

5. *Acet-p-toluidid (Kahlbaum).* Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 159° (Lit. 145°, 147°, 153°). Aufnahmen: F_1 647, t = 58, Grenze 550; F_2 375, t = 58; Ugd. s., Sp. m.

$\Delta\nu$ = 642 (1) (*e*); 707 ($^1/_2$) (*e*); 778 (4) (*k*, *e*); 821 ($^1/_2$) (*e*); 853 (3) (*k*, *e*); 957 (0) (*e*); 1020 (0) (*e*); 1180 (6) (*k*, *f*, *e*); 1212 (3) (*k*, *e*); 1231 (3) (*k*, *e*); 1262 (4) (*k*, *e*); 1304 (4) (*k*, *e*); 1318 (7) (*i*, *e*); 1378 (4) (*k*, *e*); 1437 (0) (*k*, *e*); 1610 (8) (*k*, *g*, *f*, *e*); 1663 (4) (*e*); 1674 ($^1/_2$) (*e* ?); 2923 (4) (*k*); 3037 (1) (*k*).

6. *Acet-m-phenylendiamin.* $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$ *(Kahlbaum).* Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 165 bis 167° (Lit. 162 bis 162,5°). Aufnahmen: F_1 664, t = 41, Grenze 560; F_2 398 und 399, t = 14 und 33; Ugd. m., Sp. s.

$\Delta\nu$ = 653 ($^1/_2$) (*e*); 865 (2) (*k*, *e*); 1145 (0) (*k* ?); 1179 (3) (*k*, *e*); 1232 (2) (*k*, *e*); 1278 (2) (*k*, *e*); 1325 (4) (*k*, *e*); 1366 (2) (*k*, *e*); 1446 (1) (*e*); 1555 (1) (*k*, *e*); 1618 (5) (*k*, *e*); 1653 (1) (*e*); 2936 (2) (*k*); 3070 (2) (*k*).

7. *Phenacetin.* $p\text{-}H_5C_2O \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$ *(J. G.).* Ohne vorherige Reinigung aufgenommen. Schmp. 136° (Lit. 135°). Aufnahmen: F_1 641 *a* und 642, t = 71 und 90, Grenze 500; Ugd. s., Sp. m.; F_2 366, t = 58; Ugd. st., Sp. m.

$\Delta\nu$ = 600 (0) (*e*); 645 (0) (*e*); 786 (2 *d*) (*k*, *e*); 857 (3) (*k*, *e*); 906 ($^1/_2$) (*e*); 967 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1044 (1 *d*) (*k*, *e*); 1148 ($^1/_2$) (*e*); 1177 (8) (*k*, *f*, *e*); 1188 ($^1/_2$) (*e*); 1235 (8) (*k*, *i*, *e*); 1268 (2) (*k*, *e*); 1306 (2 *d*) (*k*, *e*); 1326 (8) (*k*, *e*); 1365 (2) (*k*, *e*); 1401 (0) (*e*); 1449 (0) (*e*); 1544 ($^1/_2$) (*e*); 1612 (10 *b*) (*k*, *e*); 1658 (4) (*e*); 2932 (9) (*k*); 2987 (5) (*k*); 3074 (7) (*k*); 3267 (1 *b*) (*k*).

---

[2] *V. N. Thatte* und *M. S. Joglekar*, Philos. Mag. J. Sci. **9**, 1116 (1935).

8. *2, 4-Dichlor-acetanilid.* $Cl_2 \cdot C_6H_3 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$. Darstellung aus 2, 4-Dichloranilin mit Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 146 bis 147° (Lit. 143 bis 147°). Aufnahmen: F_1 654, t = 42, Grenze 600; F_2 385, t = 1; Ugd. m., Sp. mst.

$\Delta\nu$ = 606 (0) (*k* ?); 672 (9) (*k, e*); 700 (5 *d*) (*k, e*); 759 (2 *d*) (*e*); 818 (2 *d*) (*e*); 862 (5) (*k, e*); 903 ($^1/_2$) (*e* ?); 969 (3 *d*) (*k, e*); 1002 (3) (*e*); 1058 (3) (*e*); 1104 (5) (*k, e*); 1151 (7) (*k, i, e*); 1171 (2) (*e*); 1208 (2) (*e*); 1234 (4) (*k, e*); 1262 (5) (*k, e*); 1300 (12) (*k, i, e*); 1371 (1) (*e*); 1386 (4) (*k, e*); 1515 (1) (*k, e*); 1587 (12) (*k, e*); 1662 (7) (*e*); 1682 (4) (*e*); 2721 (0) (*k* ?); 2937 (5) (*k*); 3081 (4) (*k*); 3177 ($^1/_2$) (*k*); 3284 (2) (*k*).

9. *α-Acetnaphthalid.* $C_{10}H_7 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_3$ *(Kahlbaum).* Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 162 bis 163° (Lit. 159°, 160°). Aufnahme: F_1 651, t = 57, Grenze 300; Ugd. s., Sp. s., Ergebnis unbefriedigend.

$\Delta\nu$ = 468 (2) (*e*); 523 (0) (*e*); 600 (1) (*e*); 670 ($^1/_2$) (*e*); 756 (2) (*e*); 849 ($^1/_2$) (*e*); 1377 (4) (*e*).

10. *β-Acetnaphthalid (Kahlbaum).* Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 157 bis 158° (!) (Lit. 132°, 134 bis 136°). Aufnahme: F_1 655, t = 49, Grenze 600; Ugd. st., Sp. s., Ergebnis unbefriedigend.

$\Delta\nu$ = 713 (0) (*e*); 766 (1) (*e*); 1022 ($^1/_2$) (*e*); 1073 ($^1/_2$) (*e*); 1182 ($^1/_2$) (*e*); 1212 ($^1/_2$) (*e*); 1309 (1) (*e*); 1382 (6) (*e*); 1470 (0) (*e*); 1529 ($^1/_2$) (*e* ?); 1574 (3) (*e* ?); 1632 (6) (*e*).

11. *Phenylacetanilid.* $C_6H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(Kahlbaum*[3]*).* Zweimal mit Aktivkohle aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 118 bis 119° (Lit. 116 bis 117°, 117 bis 118°). Aufnahmen: F_1 665 und 666, t = 48 und 28, Grenze 480; Ugd. st., Sp. mst., nur Hge-Erregung.

$\Delta\nu$ = 545 (0), 618 (3), 654 (2), 770 (1), 849 (5 *b*), 1006 (8), 1033 (3), 1081 (2), 1169 (5), 1227 (4), 1258 (6), 1304 (1), 1330 (2), 1357 (3), 1429 (2), 1496 (2), 1549 (2 ?), 1600 (7), 1655 (3).

12. *Diphenylharnstoffchlorid.* $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot Cl$ *(Kahlbaum).* Keine Vorbehandlung. Schmp. 84 bis 86° (Lit. 85°). Aufnahmen: F_1 683, t = 59, Grenze 470; F_2 428, t = 10; Ugd. m., Sp. m.

$\Delta\nu$ = 464 ($^1/_2$) (*k*); 498 (3) (*k, e*); 536 (3) (*k, e*); 618 (2) (*k, e*); 677 (3) (*k, e*); 718 (0) (*e*); 762 (0) (*e*); 816 ($^1/_2$) (*e*); 1005 (8) (*k, i, g, f, e*); 1024 ($^1/_2$) (*e*); 1092 (0) (*k, e*); 1146 (5) (*k, e*); 1201 (0) (*e*); 1270 ($^1/_2$) (*k, e*); 1304 (5) (*k, e*); 1336 (2) (*k, e*); 1592 (6) (*k, f, e*); 1726 ($^1/_2$ doppelt ?) (*k, e*); 3068 (8 *b*) (*k, i, e*); 3170 ($^1/_2$) (*k*).

13. *Methylphenylharnstoffchlorid.* $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\! N \cdot CO \cdot Cl$ *(Kahlbaum).* Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. (nach vorherigem Sintern) 88° (Lit. Schmp. 88°). Aufnahmen: F_1 693, t = 63, Ugd. m., Sp. s., Grenze 590; F_2 443, t = 47; Ugd. m., Sp. s.; n = 24.

$\Delta\nu$ = 629 ($^1/_2$) (*e*); 694 (5) (*e*); 869 (2) (*e*); 1008 (9) (*k, g, f, e*); 1040 (2) (*e*); 1126 (2) (*e*); 1184 (2) (*e*); 1254 (4) (*e*); 1304 (2) (*e*); 1366 (5) (*k, e*); 1459 (1) (*e*); 1511 (1) (*e*); 1600 (3) (*k, e*); 1700 (0 ?) (*e*); 2944 (4) (*k*); 2984 (1) (*k*); 3016 (1) (*k*); 3069 (10 *b*) (*k*).

14. *Phenylurethan.* $C_6H_5 \cdot HN \cdot CO \cdot OC_2H_5$ *(Kahlbaum).* Einmal aus H_2O

[3] Im *Kahlbaum*-Katalog ist der Substanz dieses Namens irrtümlich die Formel $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. Nr. 1 dieser Arbeit) zugeordnet.

mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 49 bis 50° (Lit. 51°; 53°). Aufnahmen: F_1 684, t = 68; 692, t = 56; Ugd. s., Sp. m., Grenze 600; F_2 438, t = 46; Ugd. m., Sp. m.; n = 40.

$\Delta\nu$ = 613 (2) (*e*); 715 (0) (*e*); 775 (0) (*e*); 836 (0) (*k*, *e*); 905 (1) (*e*); 920 (0) (*k*, *e*); 973 ($^1/_2$) (*e*); 1003 (7) (*k*, *e*); 1029 (2) (*k*, *e*); 1094 ($^1/_2$) (*e*); 1169 ($^1/_2$) (*e*); 1182 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1251 (6 *b*) (*k*, *e*); 1304 (3 *b*) (*k*, *e*); 1346 ($^1/_2$) (*e*); 1389 ($^1/_2$) (*e*); 1445 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1496 (1) (*k*, *e*); 1541 (2) (*k*, *e*); 1602 (7) (*k*, *e*); 1650 ($^1/_2$) (*e*); 1694 (1) (*e*); 2938 (4) (*k*, *i*); 2985 (3) (*k*); 3060 (10) (*k*, *i*); 3193 ($^1/_2$) (*k*); 3311 (4) (*k*).

15. *o-Toluylharnstoff.* $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot HN \cdot CO \cdot NH_2$ *(Heyl).* Zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 197° (Lit. 182°; 190 bis 191°). Aufnahme: F_2 441, t = 48; Ugd. m., Sp. s.; nur Hgk-Erregung, da ein Aufnahmsversuch in F_1 ergebnislos blieb.

$\Delta\nu$ = 595 (4), 659 (0), 744 (0), 800 (4), 882 (0), 930 (3), 985 (0), 1049 (4), 1109 (2), 1152 ($^1/_2$), 1258 (4), 1292 (2), 1375 (3), 1471 (1), 1574 (2), 1614 (2), 1648 (1), 2872 (1), 2917 (3), 2946 (2), 2971 (2), 3044 (4), 3069 (4), 3117 (0 ?), 3311 (2), 3417 ($^1/_2$).

16. *m-Toluylharnstoff (Heyl).* Einmal aus alkoholhaltigem H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 143° (Lit. 142°). Aufnahme in F_1 ergebnislos; in F_2 440, t = 19; Ugd. m., Sp. m.

$\Delta\nu$ = 720 (0), 770 ($^1/_2$), 902 (0), 970 ($^1/_2$), 1005 (6), 1032 ($^1/_2$), 1115 (0), 1269 (3), 1287 (6), 1371 (2), 1431 ($^1/_2$), 1533 (2), 1587 (4), 1601 (5), 1636 (0), 2866 ($^1/_2$), 2916 (7 *b*), 3059 (7 *b*), 3171 ($^1/_2$), 3443 (0).

17. *p-Toluylharnstoff (Heyl).* Einmal aus Alkohol-Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Schmp. 186° (Lit. 172°, 181 bis 182°). Aufnahmen: F_1 694, t = 55; Ugd. m., Sp. m., Grenze 590; F_2 442, t = 47; Ugd. st., Sp. m.

$\Delta\nu$ = 653 ($^1/_2$) (*e*); 712 ($^1/_2$) (*e*); 783 (4) (*k*, *i*, *e*); 820 (4) (*k*, *e*); 878 (5) (*k*, *e*); 1024 (0) (*k*, *e*); 1114 (0) (*k*, *e*); 1284 (2) (*k*, *e*); 1215 (5) (*k*, *e*); 1263 (7) (*k*, *i*, *e*); 1374 (4) (*k*, *e*); 1547 (0) (*k*, *e*); 1622 (7) (*k*, *e*); 1655 (2) (*e*); 2920 (5) (*k*); 3055 (5) (*k*); 3080 (5) (*k*).

Glimmlicht-Elektrolyse. XIII.

Zur Kenntnis der Hydroperoxydbildung im Kathodenfall.

Von

A. Klemenc.

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Techn. Hochschule in Wien.

(Eingelangt am 27. März 1944. Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1944.)

1. Die Entstehung des Hydroperoxyds bei der G.-E. ist allgemein, sie ist qualitativ von der Natur des Elektrolyten und der Polung nicht abhängig, quantitativ jedoch ist eine Abhängigkeit vorhanden, die sich in der Höhe der erreichbaren maximalen Menge ausdrückt. Diese entspricht einem stationären Zustande, in welchem sich Bildung und Zersetzung des Hydroperoxyds die Waage halten. Um dies näher zu prüfen, wählen wir als Beispiel ein neutrales Salz, $MgSO_4$, dessen Lösung für die Entstehung des Hydroperoxydes besonders günstig ist.

2. In einer verdünnten Schwefelsäurelösung ist die Bildung des Hydroperoxydes von besonderer Bedeutung deshalb, weil zugleich noch andere Oxydationsprodukte (H_2SO_5, $H_2S_2O_8$) entstehen, die mit ersterem zusammenhängen. Bei der G.-E. stellt sich, wie in der Abhg. XII angegeben, nach einer bestimmten Zeit für die Gesamtoxydation ein konstanter Wert S ein. In diesem Zeitpunkt werden ebenso viel von den drei vorhandenen Oxydationsprodukten (H_2O_2, H_2SO_5, $H_2S_2O_8$) gebildet wie zersetzt. Die Zerstörung des Hydroperoxydes durch direkte Einwirkung des Stromes ist wohl außer Zweifel, sie dürfte in einfacher Weise etwa nach der Gleichung $H_2O_2 = H_2O + {}^1/_2\, O_2$ erfolgen können. Es ist nicht bekannt, wie sich die anderen zwei Stoffe in dieser Hinsicht verhalten, es ist möglich, daß beide durch Hydrolyse zu H_2O_2 abgebaut werden, die durch den Einfluß des Glimmlichtbogens hervorgerufen werden kann. Ferner wird es möglich sein, daß sie *direkt* zersetzt werden, und schließlich sind beide Fälle möglich.

Es scheint nun, daß man über diese Angelegenheit eine befriedigende Auskunft erhalten kann, wenn man sich vorerst dafür entscheidet, daß

die letztgenannte Möglichkeit gegenüber den zwei erstgenannten nicht vorkommt oder zumindest nicht stark hervortreten dürfte.

In den folgenden Untersuchungen werden die in 1 und 2 ausgeführten Systeme untersucht. Polung ist in allen gleich: Anode im Gasraum.

I. Experimenteller Teil.

1. Elektrolyt $MgSO_4$. — Die G.-E. erfolgte mit der wäßrigen Lösung dieses Elektrolyten so wie gewöhnlich. Der Glimmfleck steht ruhig auf der Flüssigkeitsoberfläche. Bei der 1mol. $MgSO_4$ tritt bald nach Beginn der Elektrolyse, namentlich von der Gefäßwand ausgehend, ein verhältnismäßig stärkeres, sonst nicht beobachtbares Schäumen auf. Es sieht so aus, als ob vom Glimmfleck ausgehend eine dünne, auf der Oberfläche sich ausbreitende leichtere Schicht entstünde, die an die Glaswand kommend, zur Gasbildung veranlaßt wird. Es ist deshalb bei diesen Versuchen das ganze Elektrolysengefäß gerüttelt worden, um eine möglichst rasche Vermischung der beiden Schichten zu bewirken. Es ist jedoch nicht sicher, ob damit eine besonders ausschlaggebende Korrektur der Ergebnisse erzielt worden ist.

Tabelle 1.
1 mol. $MgSO_4$, Elektrolytmenge 200 ccm, Temperatur 10° C, Eisenelektrode, Druck zirka 10 Torr, Cb = angewendete Coulomb; Klemmenspannung durchschnittlich 680 Volt, Strom 52 mA. H_2O_2 gef. = Hydroperoxyd in ccm aktiven O_2 in 200 ccm der Lösung.

V.-Folge	Cb	H_2O_2 gef.	H_2O_2 ber.
1.	85	6,9	6,6
2.	167	9,0	9,3
3.	264	10,9	10,5
4.	443	11,1	—
5.	70	5,1	5,9
6.	114	7,6	7,9
7.	81	6,4	6,5
8.	165	8,4	9,3
9.	228	10,3	10,2
10.	121	7,3	8,1
11.	49,5	4,4	4,6
12.	358	11,6	—
13.	36	3,4	3,6
14.	109	8,0	7,7

$[H_2O_2] = 11{,}2$ ccm O_2.

Tabelle 2.
0,25 mol. $MgSO_4$. Bedingungen so wie in Tabelle 1 angegeben.

V.-Folge	Cb	H_2O_2 gef.	H_2O_2 ber.
1.	285	8,4	8,7
2.	448	9,5	—
3.	222	9,1	—
4.	105	6,3	6,2
5.	124	6,8	6,8
6.	44,5	3,9	3,4
7.	164	7,3	7,6
8.	175	7,6	7,8
9.	219	9,2	—
10.	321	9,1	—
11.	110	6,8	6,4
12.	110	6,9	6,4
13.	56	4,3	4,3
14.	65	4,8	4,7

$[H_2O_2] = 9{,}2$ ccm O_2.

Verwendet wurde ein Elektrolysengefäß, das mit 200 ccm Lösung beschickt werden konnte. Als Kathode diente ein dünner, wenig in den Elektrolyt tauchender Platindraht, der in einer besonderen, unten stark verengten Glasröhre

im Kathodenraum stand, welcher durch ein Glasdiaphragma vom Anodenraum getrennt war. Damit ist eine Reduktion des anodisch gebildeten Hydroperoxyds weitgehend ausgeschaltet.

Wie man aus dem Vergleich der beiden folgenden Tabellen sieht, wird eine maximale Menge des Hydroperoxydes H_2O_2 erreicht, die von der Konzentration des Magnesiumsalzes deutlich bestimmt ist. Da bei der höheren $MgSO_4$-Konzentration mehr Hydroperoxyd gebildet wird, könnte man an eine lose Bindung zwischen beiden Stoffen denken, zumal ja der eine praktisch als Nichtelektrolyt gelten darf und im bereits untersuchten System $MgO_2 \cdot H_2O_2$ z. B. eine solche tatsächlich anzunehmen wäre.

2. Hydroperoxyd in 2n H_2SO_4. — Die Versuche sind unter den ganz gleichen Bedingungen gemacht, wie in der Abhg. XII ausgeführt worden ist. Die Ermittlung des Hydroperoxyds und des gesamtaktiven Sauerstoffes erfolgt durch Titration mit Permanganat bzw. Eisen-II-Sulfat und

Tabelle 3.

2 n H_2SO_4, Elektrolytmenge 200 ccm, Temperatur 10° C, Eisenelektrode, Druck zirka 10 Torr, H_2O_2 = Menge in 200 ccm der Lösung, ebenso S = gesamtaktiver Sauerstoff, O = Fläche in qcm, die vom Glimmfleck eingenommen wird, I Strom in mA, Klemmenspannung durchschnittlich 600 Volt, Cb = Coulomb aufgewendet.

V.-Folge	I	Cb	$\frac{g_1}{H_2O_2}$	S	O
1.	42	200	2,7		
2.	42	321	3,8		1,7
3.	44	452	3,2		
4.	56	302	4,6	S_{gef} 36	
5.	52	301	4,0	S_{ber} 42	
6.	54	360	4,5		
7.	56	399	3,8		2,0
8.	55	437	4,2		
9.	60	463	4,3		
10.	80	45	2,0		
11.	80	111	3,8		
12.	80	308	5,6		2,5
13.	80	723	6,1		
14.	75	207	4,1		
15.	120	182	5,2		
16.	124	217	7,1		
17.	120	253	7,2		3,5
18.	120	369	7,9		
19.	120	869	6,2	S_{gef} 60,7	
20.	142	847	7,8	S_{gef} 58	4,9

Rücktitration desselben. In der Tabelle 3 sind weitere Angaben und die Ergebnisse angeführt.

In der Zusammenstellung bemerkt man eine auffallende Konstanz des Wertes für Hydroperoxyd. Diese ist von einer bestimmten Coulombzahl an bemerkbar und von der Stromstärke nur insoweit abhängig, als dies von der Flächenausdehnung *O* des Glimmfleckes bestimmt ist. Der vorhandene „Gang" der H_2O_2-Werte geht vollkommen symbat mit *O*. Ferner ist auffallend (V.-F. 10), daß sofort zu Beginn der Elektrolyse Hydroperoxyd nachzuweisen ist und nicht erst nach Aufwendung einer entsprechend höheren Coulombzahl.

Tabelle 4.

2 n H_2SO_4. Die Bedingungen waren denen in der Tabelle 3 angegebenen ungefähr gleich. 200 ccm Elektrolytmenge, Temperatur 7° C, die Zusätze sind in ccm aktivem Sauerstoff angegeben, Strom 60 mA, Ni-Elektrode.

V.-Folge	Cb	s_1 H_2O_2	s_1 H_2SO_5	s_2 $H_2S_2O_8$	Zusatz	ccm O_2
1.	276	6,0	17,9	3,3	—	—
2.	185	5,0	14,6	5,2	s_3	4
3.	183	6,1	14,6	3,5	s_3	4
4.	185	5,0	15,5	38,7	s_3	52
5.	182	5,5	15,1	20,8	s_2	1,7
					s_3	32
6.	182	4,2	23,7	7,3	s_2	17
					s_3	10

Nachdem bei der G.-E. die zugleich gebildeten Stoffe H_2O_2, H_2SO_5, $H_2S_2O_8$, weitgehend chemisch zusammenhängen, war es notwendig zu untersuchen, ob der auftretende konstante Wert geändert wird, wenn die zwei genannten Säuren im vorhinein im Elektrolyten vorhanden sind. Dadurch wird das Verhalten dieser bei der gleichzeitigen Bildung mit dem Hydroperoxyd festgelegt.

Es wurde Caro-Säure und Perschwefelsäure (diese als Salz) in 2n H_2SO_4 gelöst und dann sofort elektrolysiert.

Man bemerkt, daß die erfolgten Zusätze keinen sich deutlich ausprägenden Einfluß auf die Hydroperoxydmenge haben. Es muß deshalb die Zersetzung der Caro-Säure und der Perschwefelsäure unter dem Einfluß der G.-E. direkt erfolgen und sich nicht über Hydroperoxyd vollziehen.

Zusammenhang, Stromstärke—Glimmfleckausdehnung.

Bei gegebenem Elektrolyten bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck ist die Ausdehnung des Glimmfleckes auf der Oberfläche von der Stromstärke abhängig. Die elektrochemischen Reaktionen

der G.-E. vollziehen sich im Raume des Glimmfleckes, denn dieser bezeichnet scharf das Gebiet des Kathoden- (Anoden-) Falles. Abhg. VIII.[1] Die Ausbeute an einem bestimmten Stoff ist deshalb nicht nur auf die angewendeten Coulomb zu beziehen, sondern man hat auch die Ausdehnung des Glimmfleckes zu berücksichtigen, die der angewendeten Stromstärke entspricht. Unter den Bedingungen unserer Versuche besteht näherungsweise eine einfache Beziehung zwischen der Stromstärke I und der Glimmfleckoberfläche *O*.

Die Oberfläche *O* läßt sich genügend genau finden, wenn man durch Anlegen eines Maßstabes an das Elektrolysengefäß den Durchmesser der Kreisscheibe des Glimmfleckes bestimmt. Der Glimmfleck selbst besteht aus zwei *scharf* getrennten übereinander liegenden Teilen. Unmittelbar auf der Elektrolytlösung steht eine *karminrote* etwa 0,5 mm dicke ziemlich lichtstarke Schicht, darüber eine wesentlich lichtschwächere blaue Schicht von ungefähr gleicher Dicke.

Strom I mA	Glimmfleck-Durchmesser 2 r cm	p
42	1,6	24,3
44	1,4	
60	1,6	30
80	1,8	31
120	2,1	34
122	2,15 (2,13)	
142	2,4	31

Um den Zusammenhang zu ermitteln, ist die in den Versuchen dieser Arbeit verwendete Eisenelektrode herangezogen worden. Ihre Entfernung von der Elektrolytlösung betrug 22 mm, Elektrolyt 2n H_2SO_4, Temperatur 10° C, Druck an der Wasserstrahlpumpe zirka 10 Torr.

In der Zusammenstellung ist $p = I/r^2\pi$ eingetragen. Man findet demnach unter den angegebenen experimentellen Bedingungen, die soweit es geht, immer eingehalten wurden, im Bereich 40 bis 142 mA, wenn *O* in qcm, I in mA ausgedrückt werden:

$$I \approx 31\, O.$$

Die vorliegende Gesetzmäßigkeit läßt sich ausdrücken: Bei der G.-E. ändert sich die Ausdehnung des Glimmfleckes derartig, daß die *Stromdichte* an der Phasengrenze Elektrolytlösung—Gas gleich bleibt.

II. Allgemeine Bemerkungen.

Zu 1. Die Bildung des Hydroperoxyds in einer $MgSO_4$-Lösung erfolgt nach gleicher Gesetzmäßigkeit wie für die Gesamtoxydation in einer 2n H_2SO_4 ausgeführt worden ist.[2] Demnach ist (konstante Stromstärke, also gleiche Oberfläche des Glimmfleckes) die Geschwindigkeit v

$$v = \frac{d(H_2O_3)}{dt} = k_1 I - k_2 I\,(H_2O_2). \qquad (1)$$

[1] Literaturhinweise s. Mh. Chem. **75**, 42 (1944).
[2] Abhg. XII Mh. Chem. **75**, 42 (1944).

Daraus findet man die laufende Hydroperoxydmenge (H_2O_2), wenn für [H_2O_3] die maximal erreichbare Konzentration eingesetzt wird.

$$(H_2O_2) = [H_2O_2]\left(1 - e^{-k_2 Cb}\right). \qquad (2)$$

Für [H_2O_2] sind die in den Tabellen 1 und 2 angeführten Werte (ausgedrückt in ccm aktiven Sauerstoff in 200 ccm der Lösung) entsprechend einzutragen. Für die 1 mol. $MgSO_4$ ist:

$v = 0{,}120—0{,}0107\ (H_2O_2)$ ccm/Amp. sec. O_2 in 200 ccm Lösung,

für die 0,25 mol. $MgSO_4$ ist:

$v = 0{,}099—0{,}0108\ (H_2O_2)$ ccm/Amp. sec. O_2 in 200 ccm Lösung.

Mit Verwendung dieser Zahlen auf Grund der Gl. (2) sind die in den Tabellen 1 und 2 angeführten Werte H_2O_2 ber. ermittelt worden.

Zu Beginn der Elektrolyse ist $(H_2O_2) = O$, und man sieht, daß in beiden Fällen zu diesem Zeitpunkt fast das Doppelte des Sauerstoffes gebunden wird als nach dem *Faraday*-Gesetz in Freiheit gesetzt werden kann.

Das hier am Magnesiumsulfat erkannte Verhalten ist bei allen anderen wäßrigen Elektrolytlösungen prinzipiell zu erwarten, solange das entstandene Hydroperoxyd keine chemische Reaktion eingeht, die mit einer Abnahme des *aktiven* Sauerstoffgehaltes im System verbunden ist, wie z. B. bei Depolarisation mit Fe(II)-, Sn(II)- usw. Salzen.

Zu 2. Die *Bildung* des Hydroperoxydes (des Hydroxyls) erfolgt durch Entladung der OH-Ionen entsprechend nach dem *Faraday*-Gesetz in heterogener Phase, ferner zusätzlich noch durch die apolare Einwirkung des Stromes selbst. Die *Abnahme* der OH-Menge ($H_2O_2 \rightleftarrows 2\ OH$) in homogener Phase durch die Bildung der Caro-Säure nach der Gleichung $HSO_4 + OH = H_2SO_5$, primär also bedingt durch die apolare Einwirkung des Stromes auf die Schwefelsäure von der Konzentration (H_2SO_4) entsprechend der Gleichung $H_2SO_4 + H = H_2 + HSO_4$, ferner durch eine direkte Zersetzung der in der Glimmfleckzone vorhandenen Menge H_2O_2 Hydroperoxyd.

Das Gesagte läßt sich in den zwei Gleichungen schreiben (dH_2O_2/dt die in der Sekunde gebildete Menge Hydroperoxyd ausgedrückt in ccm aktiven Sauerstoff)

$$\begin{aligned} -\frac{d\,H_2O_2}{dt} &= k_1 (H_2SO_4)\, I\, O\, \frac{H_2O_2}{O} + k_2 \frac{H_2O_2}{O}\, I\, O \\ +\frac{d\,H_2O_2}{dt} &= 0{,}029\, I + k_3 I O \end{aligned} \qquad (3)$$

Es ist nun möglich, daß zu Beginn der Elektrolyse

$$\underset{\text{Abnahme}}{\left(\frac{d\,H_2O_2}{dt}\right)} > \underset{\text{Zunahme}}{\left(\frac{d\,H_2O_2}{dt}\right)}$$

sein wird, wonach also praktisch kein Hydroperoxyd im System nachweisbar sein müßte. Dies ist, wie oben gezeigt, *nicht* der Fall. Schon nach kurzer Elektrolysendauer findet man eine erhebliche H_2O_2-Menge im Elektrolyten. Es muß demnach

$$\underset{\text{Zunahme}}{\left(\frac{d\,H_2O_2}{dt}\right)} > \underset{\text{Abnahme}}{\left(\frac{d\,H_2O_2}{dt}\right)}$$

sein. Diese Ungleichung kann jedoch nicht lange bestehen, da ja einer Zunahme der H_2O_2-Menge die apolare Zersetzung ein Ziel setzt. Es muß sich folglich im System nach einiger Zeit ein stationärer Zustand einstellen, in welchem

$$\underset{\text{Abnahme}}{\left(\frac{d\,H_2O_2}{dt}\right)} = \underset{\text{Zunahme}}{\left(\frac{d\,H_2O_2}{dt}\right)}$$

sein wird. Danach gewinnt man für die Menge Hydroperoxyd den Ausdruck

$$H_2O_2 = \frac{0{,}029 + k_2 O}{k_1 (H_2SO_4) + k_2}. \qquad (4)$$

Diese Gleichung sagt, daß bei einer gegebenen Konzentration der Schwefelsäure nach einiger Zeit im System der G.-E. die Hydroperoxydmenge *konstant* sein wird und von der Stromstärke nur insoweit abhängig ist, als dies durch die Proportionalität $O \sim I$ bestimmt ist.

Würde sich die Caro-Säure und die Perschwefelsäure über Hydroperoxyd zersetzen, so müßte, wie man leicht ableiten kann, die H_2O_2-Menge im Laufe der Elektrolyse zunehmen. Natürlich sollte sie auch, im Falle der maximale [S]-Wert erreicht wird, konstant werden. Dies aber erfolgt erst in einem viel späteren Zeitpunkt, und man sieht in der Tabelle 3, daß die H_2O_2-Werte schon konstant sind, wenn die gefundenen oder berechneten S-Werte noch tief unter dem für $2n\,H_2SO_4$ gültigen maximalen Wert [S] = 96 liegen.

Jedenfalls werden die qualitativen Aussagen der Gleichung durch das Experiment *vollständig* erfüllt. Der in der Tabelle 3 vorhandene Gang der H_2O_2-Werte ist nach der letzten Gleichung zu erwarten, da, wie man sieht, die Ausdehnung des Glimmfleckes für den erreichbaren konstanten Wert zu berücksichtigen ist, d. h. mit höherer Stromstärke ist ein höherer Wert notwendig. Daß der maximale H_2O_2-Wert geringer wird, wenn (H_2SO_4) zunimmt, ergibt sich aus einer großen Reihe von Untersuchungen. Siehe z. B. Abhg. X, Tabelle 1.

Ergebnis.

1. Es wird die Bildung des Hydroperoxyds in 1 und 0,25 mol. Magnesiumsulfatlösung bestimmt und die Gesetzmäßigkeit angegeben, welche für alle Lösungen neutraler Stoffe gelten wird.

2. Der konstante H_2O_2-Wert, der sich in verdünnter Schwefelsäure schon nach kurzer Zeit einstellt, wird qualitativ nach einer abgeleiteten Gleichung verständlich, die berücksichtigt, daß die zugleich gebildete Caro-Säure und Perschwefelsäure nicht über Hydroperoxyd zersetzt werden. Die Bedeutung der Ausdehnung des Glimmfleckes für das Ausmaß der elektrochemischen Reaktion in der G.-E. wird hervorgehoben.

Der Akademie der Wissenschaften in Wien habe ich für die Unterstützung der wissenschaftlichen Untersuchungen, die aus dem *Czermak*-, *Sederl*- und *Zach*-Fonds erfolgte, ergebenst zu danken.

Über substituierte Cumarsäuren.

(II. Mitteilung.)[1]

Von

W. Gruber.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 28. März 1944. Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1944.)

In der I. Mitteilung wurden höher substituierte Cumarsäuren, wie sie aus vielen leicht zugänglichen synthetischen und natürlichen Cumarinen entstehen, auf ihr Verhalten bei der Destillation untersucht. Es ergab sich dabei, daß im ganzen und großen Phloroglucinderivate das Ausgangscumarin zurückliefern, während alle anderen unter den entsprechenden Druck- und Temperaturbedingungen CO_2 verlieren und in das zugehörige Styrol übergehen, das in einigen wenigen Fällen in seiner monomeren Form zu fassen war. In dieser Arbeit sind nun die entsprechenden O-Äthylverbindungen der trans- und cis-o-Oxyzimtsäuren der Vakuumdestillation unterworfen worden, in der Erwartung, auch hier von der Substitution abhängige Unterschiede in der Reaktionsweise aufzufinden.

Die Darstellung der cis-Äthylcumarsäuren war sehr einfach; sie gelingt durch aufspaltende Äthylierung der Cumarine mit 2 Molen Diäthylsulfat und 10 bis 20% wäßriger Kalilauge im großen Überschuß bei 60 bis 70°. Dabei entsteht primär in ausgezeichneter Ausbeute der Äthylester, den ich teils als solchen isoliert und teils im gleichen Milieu durch weiteren Zusatz von wäßriger Lauge verseift habe. — Aus der homogenen Lösung war die Cumarinsäure mittels Salzsäure fällbar und konnte je nach Löslichkeit abgesaugt oder in Äther gesammelt werden. Die beschriebenen cis-Äthylcumarinsäuren lassen sich im Vakuum (0,003 bis 10 Torr) ohne Zersetzung sublimieren oder destillieren und gehen in den einfacheren Fällen viel tiefer über als die entsprechenden trans-Verbindungen. Die cis-2-Äthoxy-6-methoxyzimtsäure (aus 5-Methoxycumarin) destilliert sogar unter Normaldruck unzersetzt und ließ sich erst mit

[1] I. Mitteilung Mh. Chem. **75**, 14 (1944); S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **153**, 14 (1944).

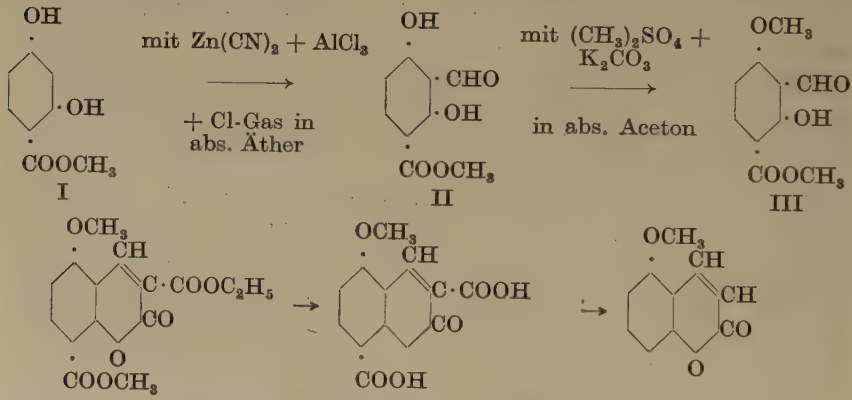
Kupferbronze in Chinolin decarboxylieren, ohne daß unter diesen extremen Bedingungen monomeres Styrol zu fassen war. Selbst durch Kochen mit Naturkupfer C in Pyridin ergab sich als Endprodukt nur eine glasig erstarrende Masse, deren Analyse auch wegen Unreinheit nicht stimmte. Auch alle anderen cis-Säuren spalten bei schlechterem Vakuum CO_2 ab unter Polymerisation des dabei entstandenen Styrols, wovon nur die cis-Äthylbergaptensäure eine Ausnahme macht; hier bleibt nämlich das Styrol in der monomeren Form als Öl erhalten, zeigt nach Reinigung übereinstimmende Alkoxyl-O-Werte und nimmt bei der Hydrierung mit Pd-Tierkohle in Eisessig die berechnete Menge Wasserstoff auf. Was die Schmelzpunkte anlangt, so liegen sie durchschnittlich um 20 bis 50° tiefer als die der trans-Verbindungen; während diese Zersetzungspunkte vorstellen, schmelzen die cis-Formen unter geringem Aufschäumen. Trotzdem erstarrt der Röhrcheninhalt beim Abkühlen sofort und schmilzt auch bei öfterer Wiederholung des Schmelzpunktes immer gleich hoch. Nachdem die Säuren im Hochvakuum übergetrieben waren, ist für diese Erscheinung auch Kristallösungsmittel nicht verantwortlich zu machen. Im allgemeinen lösen sich die cis-Formen in Äther und Methanol viel leichter als die zugehörigen trans-Formen, was man geradezu ideal zu ihrer Trennung ausnutzen kann.

Da die auf dem eben beschriebenen Wege leicht darstellbaren cis-Formen nur in minimalen Ausbeuten in die trans-Formen übergehen, habe ich letztere aus den früher (1. Mitteilung) beschriebenen trans-o-Oxyzimtsäuren durch Äthylierung mit Diäthylsulfat und Lauge dargestellt. Es entsteht dabei natürlich wieder zuerst der Äthylester, der sich im Falle des Phloroglucinderivats Citropten nur äußerst schwer verseifen ließ, während alle anderen Ester leicht mit wäßriger Lauge bei 60° in die freie Säure übergingen. Die trans-o-Äthoxysäuren lassen sich gut aus Äther umlösen oder unterhalb ihres Schmelzpunktes im Hochvakuum von 0,003 Torr sublimieren und stellen fast weiße Verbindungen vor, die unter Zersetzung schmelzen. Durch Bestrahlung mit der Quecksilberdampflampe gehen sie leicht in die stereomeren cis-Formen über, wozu beim Citropten schon 5 Stunden genügten, während bei allen anderen Säuren die Umlagerung auch nach 50 Stunden Bestrahlungsdauer nur bis etwa 65% fortgeschritten war.

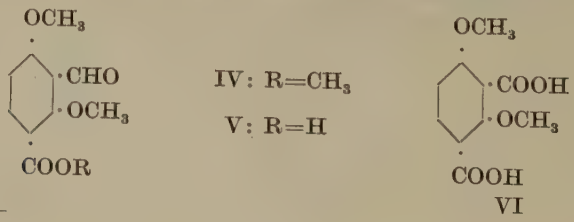
Da die trans-o-Oxyzimtsäuren von Phloroglucinderivaten bei der Vakuumdestillation Ringschluß erleiden, lag die Vermutung nahe, daß unter denselben Bedingungen die o-Äthoxyverbindung aus Citropten wenigstens in die cis-Form umklappen würde, da ja Ringschluß unmöglich ist. Trotz weitester Variation von Druck und Temperatur (0,003 bis 10 Torr, 150 bis 270°) gelang es nicht, aus dem Destillat die cis-Säure zu isolieren, die infolge ihrer Löslichkeitseigenschaft leicht abzutrennen gewesen wäre. Waren die Bedingungen so gewählt, daß die trans-Form

destillierte und nicht sublimierte, so trat partielle Decarboxylierung ein und es ging neben unveränderter Säure ein in Alkalien unlösliches Öl über, das bald kristallisierte und sich gut aus Äther bis zur völligen Reinheit umlösen ließ (Schmp. 58 bis 60°). Dieses Produkt stellt ein höheres Polymerisat des Styrols vor, daß auch durch zersetzende Destillation der cis-Säure erhältlich war und mit jenem durch Analyse und Mischprobe identifiziert wurde. Alle anderen untersuchten trans-Säuren ergaben bei der decarboxylierenden Destillation glasig erstarrende Massen mit schlechten Analysenwerten, die nur polymere Styrole vorstellen können.

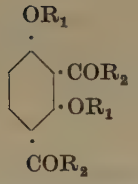
Die Synthese des in dieser Arbeit verwendeten 5-Methoxycumarins wurde von *H. A. Shah* und *R. C. Shah*[2] beschrieben und verläuft über die unten skizzierten Stufen:



Den genannten Autoren ist offenbar entgangen, daß bei der *Claisen*schen Methylierung von II mit Dimethylsulfat und Pottasche in absol. Aceton außer dem Hauptprodukt III noch in geringerer Menge ein Nebenprodukt entsteht, das ich durch vollkommene Aufarbeitung der Acetonmutterlauge und Reinigung der Substanz durch Vakuumdestillation und Umlösen aus Äther gewinnen konnte. Die Methoxylbestimmung nach *Zeisel* legte die Vermutung nahe, daß es sich hier um den Dimethyläther IV handelt, was durch Abbau auch bestätigt werden konnte.



[2] J. chem. Soc. London **1938**, 1832.



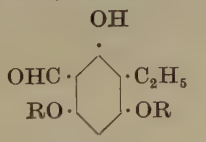
VII: $R_1 = H$, $R_2 = OH$.

VIII: $R_1 = CH_3$, $R_2 = OCH_3$

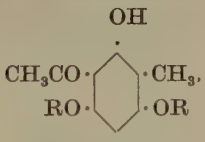
IX: $R_1 = CH_3$, $R_2 = HNC_6H_5$

Durch Behandlung von IV mit warmer wäßriger 5%iger Kalilauge stellte ich die freie 2,4-Dimethoxy-3-formylbenzoesäure V dar, die durch die Oxydation mittels Kaliumpermanganat in die 2,4-Dimethoxybenzoldicarbonsäure-(1,3) VI überging. Da die Verbindung VI keinen definierten Schmelzpunkt besitzt, habe ich sie nach *E. Späth* und *O. Pesta*[3] über ihr Säurechlorid in das Dianilid IX verwandelt, das sich durch Analyse und Mischschmelzpunkt mit einer synthetischen Probe als identisch erwies. Die 2,4-Dioxybenzoldicarbonsäure-(1,3) VII war glatt auf dem von *Senhofer* und *Brunner*[4] angegebenem Wege zu erhalten und wurde durch Behandeln mit kochender überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung in ihren Dimethylätherdimethylester VIII übergeführt. Durch mehrstündiges Kochen dieses Esters mit einem Überschuß von Anilin entstand in guter Ausbeute das Dianilid IX.

Es verdient der Erwähnung, daß bei der Methylierung des Phloroglucinderivats X unter denselben Bedingungen nur der 2,4-Dimethoxy-6-oxy-5-äthylbenzaldehyd XI entsteht und kein höherer Methyläther zu isolieren war; genau so verhält sich auch die Verbindung XII bei der *Claisen*schen Methylierung, die lediglich den Dimethyläther XIII liefert.



X: $R = H$
XI: $R = CH_3$

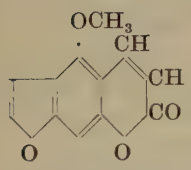


XII: $R = H$
XIII: $R = CH_3$

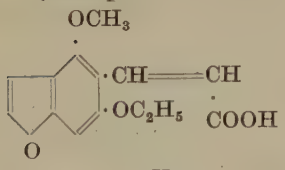
Experimenteller Teil.

Bergapten (XIV).

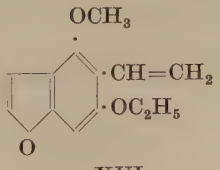
(Schmp. 181 bis 183°.)



XIV



XV



XVI

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 853 (1934).

[4] S.-B. Akad. Wiss. Wien **80**, II, 505. — S. auch *Errera*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2797 (1899).

cis-Äthylbergaptensäure (cis-2-[4-Methoxy-6-äthoxycumaronyl]-acrylsäure XV: aus 76,5 mg Bergapten durch Schütteln mit 1 ccm Diäthylsulfat und 4 ccm 10%iger wäßriger Kalilauge (das sind zirka 8 Mole Überschuß) bei 70° und nachfolgender Verseifung des Äthylesters (Öl) mit wäßriger Kalilauge. Nach dem Ansäuern wurde mit Äther erschöpft und der Abdampfrückstand aus Äther umgelöst. Die Säure, die schon *Pomeranz*[5] erhielt, schmolz bei 139 bis 142° (Vak. Röhrchen). Ausbeute 68,2 mg.

$C_{14}H_{14}O_5$. Ber. 12,20 Alkoxyl-O. Gef. 12,06 Alkoxyl-O.

Während diese Transsäure bei einem Druck unter 10 Torr unzersetzt destilliert, gibt sie im Wasserstrahl-Vakuum bei 180 bis 190° Luftbadtemperatur unter Aufschäumen CO_2 ab, wobei das entstehende Styrol XVI in seiner monomeren Form zu fassen war. Zur Reinigung wurde die äther. Lösung zweimal mit 10 ccm 2%iger Kalilauge durchgeschüttelt und das im Äther verbleibende Öl im Vakuum (0,01 Torr, 120 bis 130°) destilliert. Ausbeute 59,7 mg.

$C_{13}H_{14}O_3$. Ber. 14,66 Alkoxyl-O. Gef. 14,42 Alkoxyl-O.

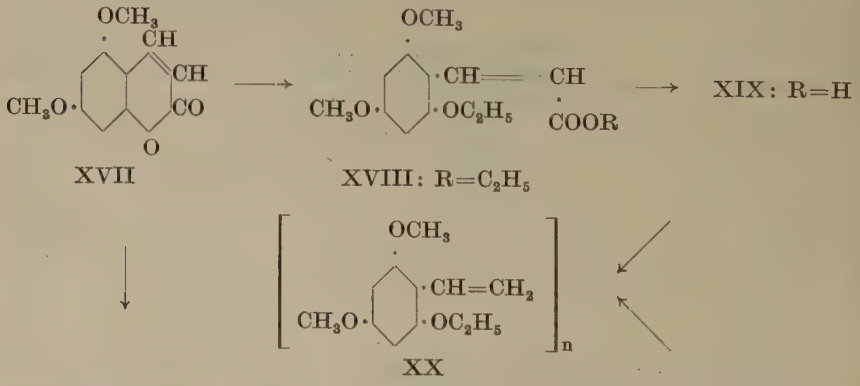
Bei der katalytischen Hydrierung mit Pd-Tierkohle in Eisessig nahmen 23,5 mg Styrol 4,80 ccm Wasserstoff (760 Torr, 0°) auf; während sich für 2 Doppelbindungen 4,83 ccm berechnen.

Citropten (XVII).

(Schmp. 146 bis 148°.)

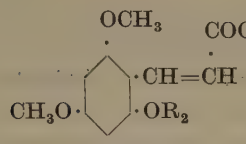
cis-Äthylcitroptensäureäthylester (cis-2-Äthoxy-4, 6-dimethoxyzimtsäureäthylester XVIII: 1,30 g Citropten wurden in 11 ccm 20%iger wäßriger Kalilauge suspendiert, 5 ccm Diäthylsulfat zugesetzt und bei 70° geschüttelt; das Zusetzen und Schütteln wurde noch zweimal wiederholt, wobei die Kristalle einem Öl, dem Äthylester XVIII, Platz machten. Nach Abtrennung des Öls wurde vakuum-destilliert (0,02 Torr, 130 bis 140° Luftbad) und aus Äther umgelöst. Schmp. nach dem Trocknen im Hochvakuum: 102 bis 104°, Ausbeute 1,05 g.

$C_{15}H_{20}O_5$. Ber. 22,80 Alkoxyl-O. Gef. 22,47 Alkoxyl-O.



[5] Mh. Chem. 12, 384 (1891).

XXI: R_1=H, R_2=H



XXIII: R_1=H, R_2=C_2H_5

XXII: R_1=C_2H_5, R_2 = C_2H_5

cis-Äthylcitroptensäure (cis-2-Äthoxy-4, 6-dimethoxyzimtsäure XIX) aus 1,00 g Ester XVIII durch Digestion mit 25 ccm 5%iger wäßriger Natronlauge am Wasserbad bis zur vollständigen Lösung. Um Spuren Ausgangsmaterial zu entfernen, wurde die alkalische Lösung mit Äther geschüttelt, die Unterlauge nach Ansäuern mit frischem Äther extrahiert und der Extrakt bis zum konstanten Schmelzpunkt von 169 bis 171° aus Äther umgelöst. Ausbeute 0,80 g. Die Säure sublimiert bei 0,03 Torr und 160 bis 170° Luftbad unzersetzt in kompakten, blaßgelben Quadern.

$C_{13}H_{16}O_5$. Ber. 19,02 Alkoxyl-O. Gef. 18,89 Alkoxyl-O.

Die Säure ist decarboxylierbar, wenn man sie unter gleichem Vakuum auf 230 bis 240° anheizt. Neben unzersetztem Ausgangsmaterial destilliert ein bald erstarrendes Öl, das in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich ist. Es läßt sich aus der ätherischen Lösung mit 2%iger Lauge nicht entfernen, wodurch es leicht gänzlich rein zu erhalten ist. Nach dem Umlösen aus Äther blieb der Schmp. konstant bei 58 bis 60°. Ausbeute 101 mg aus 325 mg Säure.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. 23,05 Alkoxyl-O. Gef. 23,10 Alkoxyl-O.

Während bei der katalytischen Hydrierung mit Pd-Tierkohle in Eisessig 24,4 mg monomeres Styrol 2,63 ccm Wasserstoff (770 Torr, 0°) aufnehmen müßten, sind tatsächlich nur 0,97 ccm Wasserstoff absorbiert worden.

trans-Äthylcitroptensäure (trans-2-Äthoxy-4, 6-dimethoxyzimtsäure) XXIII: aus 422 mg trans-2-Oxy-4, 6-dimethoxyzimtsäure (XXI) durch Schütteln mit 4 ccm Diäthylsulfat und 7,5 ccm 20%iger wäßriger Kalilauge (= 10 Mole Überschuß) bei 70° und Erwärmen des dabei entstandenen Öls (= Äthylester XXII) mit 5 ccm 20%iger Lauge. Der Ester XXII verseift unter den gleichen Bedingungen äußerst schwer im Gegensatz zu allen in dieser Arbeit beschriebenen cis- und trans-Säureestern anderer Substitution. Zur Abtrennung des unverseiften Esters wurde die alkalische Lösung mit Äther durchgeschüttelt und die Unterlauge nach dem Ansäuern mit frischem Äther erschöpft. Der Abdampfrückstand ging im Hochvakuum bei 150 bis 160° über und schmolz nach dem Umlösen aus Äther bei 106 bis 108°. Ausbeute an trans-2-Äthoxy-4, 6-dimethoxyzimtsäureäthylester XXII: 252 mg.

$C_{15}H_{20}O_5$. Ber. 23,18 Alkoxyl-O. Gef. 22,90 Alkoxyl-O.

Die so gewonnene Säure sublimiert bei 0,003 Torr und 170 bis 180° Luftbad in derben, quaderförmigen Kristallen, die bei 186 bis 188° unter Aufschäumen (Vak.-Röhrchen) schmelzen; Ausbeute 112 mg.

$C_{13}H_{16}O_5$. Ber. 19,02 Alkoxyl-O. Gef. 18,94 Alkoxyl-O.

Beim Destillationsversuch aus einem auf 230 bis 250° angeheizten Luftbad unter 0,003 Torr tritt teilweise Zersetzung ein, wobei neben unveränderter trans-Säure ein bald erstarrendes Öl überging. Schmp. nach Abtrennung der Säure und Umlösen aus Äther: 58 bis 60°. Diese Verbindung ergab in

der Mischprobe mit dem aus der cis-Säure erhaltenen Produkt keine Depression und zeigte dieselben Analysenwerte:

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. 23,05 Alkoxyl-O. Gef. 23,16 Alkoxyl-O.

21,4 mg nahmen beim Schütteln mit Wasserstoff und Pd-Tierkohle in Eisessig nur 0,83 ccm unter Normalbedingungen auf, während sich 2,31 ccm für das einfache Molekül errechnen.

UV-Bestrahlung: 69,5 mg wurden in 50 ccm 80%igem Methanol gelöst und in einer Entfernung von zirka 25 cm während 20 Stunden mit der Quecksilberdampflampe bestrahlt, dann am Wasserbad eingeengt und zweimal aus Äthanol umgelöst. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen cis-Säure lag dann bei 166 bis 168° und gab keine Depression mit der direkt aus Citropten durch aufspaltende Äthylierung erhaltenen cis-Form.

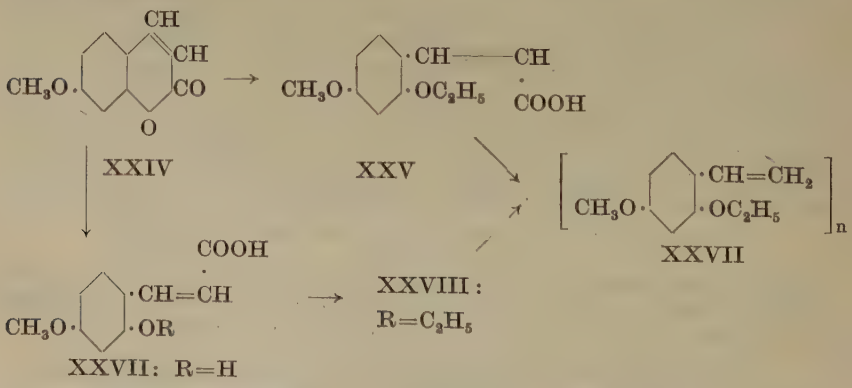
7-Methoxycumarin (XXIV).

(Herniarin, Schmp. 117 bis 119°.)

cis-Äthylherniarinsäure (cis-2-Äthoxy-4-methoxyzimtsäure) XXV: durch aufspaltende Äthylierung von 1,00 g XXIV mit 4,5 ccm Diäthylsulfat und 12 ccm 20%iger wäßriger Kalilauge bei 70°. Der primär entstandene Äthylester wurde durch weiteres Erwärmen mit derselben Lauge verseift und zur Gewinnung der freien Säure nach dem Erkalten angesäuert und ausgeäthert. Der Abdampfrückstand ließ sich bei 0,03 Torr und 140 bis 150° Luftbad unzersetzt destillieren und war nach dem Umlösen aus Methanol analysenrein. Ausbeute 759 mg, Schmp. 137 bis 139°. Weißes Kristallmehl, leicht löslich in Methanol.

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. 14,39 Alkoxyl-O. Gef. 14,32 Alkoxyl-O.

Bei der Destillation unter 10 Torr und 160 bis 170° tritt unter Aufschäumen CO_2-Abspaltung zum Styrol ein, das als glasig erstarrendes Öl bereits polymerisiert ist und schlechte Analysenwerte zeigt. Der Brechungsindex einer mit Lauge gereinigten und neuerlich destillierten Probe lag bei 1,428 *(Abbe)*.



trans-Äthylherniarinsäure (trans-2-Äthoxy-4-methoxyzimtsäure) XXVI: 320 mg trans-2-Oxy-4-methoxyzimtsäure XXVII (Schmp. 174 bis 177°) wurden in 2,35 ccm 20%iger wäßriger KOH gelöst, mit 1,3 ccm Diäthylsulfat versetzt und bei 70° kräftig geschüttelt; der dabei entstandene Ester

verseifte leicht mit 5 ccm obiger Lauge durch Erwärmen auf 60° während 5 Stunden; nach Erkalten und Ansäuern wurde die Säure mit Äther abgetrennt. Schmp. nach Sublimation im Hochvakuum und Umlösen aus Äther 191 bis 193° (Aufschäumen, Vak.-Röhrchen).

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. 14,39 Alkoxyl-O. Gef. 14,21 Alkoxyl-O.

Die Säure decarboxyliert unter 10 Torr zum gleichen polymeren Styrol wie die cis-Säure. Brechungsindex *(Abbe)* 1,424. Durch Bestrahlung mit der UV-Lampe während 34 Stunden (in 80%igem Methanol gelöst) ging sie glatt in die cis-Form über, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

5-Methoxycumarin (XXIX).

(Schmp. 85 bis 87°.)

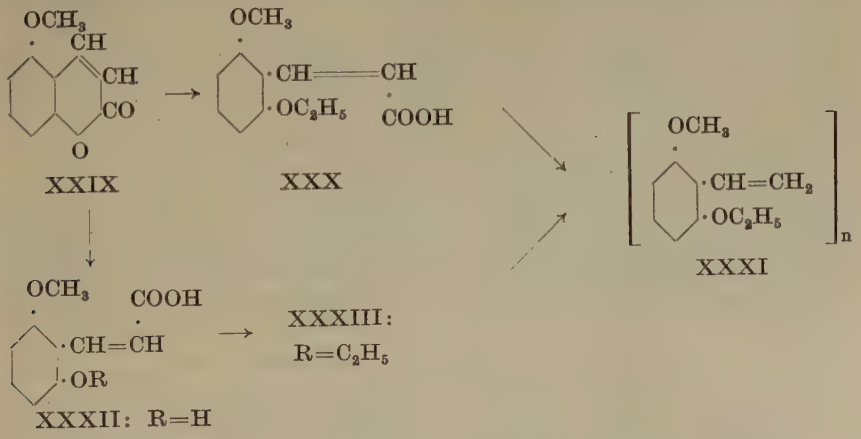
Die einzelnen Derivate von 5-Methoxycumarin wurden in der schon öfter angegebenen Weise dargestellt.

cis-2-Äthoxy-6-methoxyzimtsäure XXX: Schmp. 114 bis 116° (Äther-Petroläther). Ausbeute 256 mg aus 300 mg XXIX, unter Normaldruck unzersetzt destillierbar.

$C_{12}H_{14}O_4$. Ber. 14,39 Alkoxyl-O. Gef. 14,09 Alkoxyl-O.

Durch Decarboxylierung in Chinolin und Cu-Bronze entstehen nur Zersetzungsprodukte und keine einheitliche Substanz.

trans-2-Äthoxy-6-methoxyzimtsäure XXXIII: Schmp. 142 bis 144° (Äther). Ausbeute 86 mg aus 124 mg XXXII, nur im Hochvakuum unzersetzt destillierbar. Die Säure decarboxyliert erst bei 10 Torr und ergibt ein öliges Destillat, das sofort verharzt und wahrscheinlich polymeres Styrol XXXI vorstellt.



Nebenprodukt bei der Synthese von 5-Methoxycumarin.

Isolierung: Das bei der *Claisen*schen Methylierung mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Aceton entstandene Hauptprodukt, der 4-Methoxy-2-oxy-3-formylbenzoesäuremethylester III, wurde samt den anorganischen Substanzen abgesaugt und die Acetonmutterlauge im Vakuum bei 60 Torr am Wasserbad zur Trockne gedampft, der Rückstand bei 0,01 Torr frak-

tioniert. Die Fraktion, die unterhalb 130° Luftbadtemperatur überging, wurde zweimal aus Äther umgelöst. Weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 63 bis 66°. Ausbeute 1,00 g bei der Methylierung von 8,05 g II und 16 g Dimethylsulfat, 27 g Pottasche in 250 ccm abs. Aceton.

$C_{11}H_{12}O_5$. Ber. 41,52 CH_3O. Gef. 41,47 CH_3O.

Abbau des 2,4-Dimethyl-3-formylbenzoesäuremethylesters IV: 805 mg wurden mit 20 ccm 5%iger wäßriger KOH versetzt und bei zirka 60° bis zur vollständigen Lösung digeriert, wozu 5 Stunden nötig waren. Nach dem Erkalten wurde mit Äther erschöpft, um Spuren unverseiften Esters zu entfernen, dann angesäuert und die freie, 2, 4-Dimethoxy-3-formylbenzoesäure V ausgeäthert. Zur Reinigung wurde zweimal aus viel Äther umgelöst und zur Analyse im Hochvakuum (0,003 Torr) bei 170 bis 180° Luftbad sublimiert. Schmp. 186 bis 188°. Ausbeute 650 mg (93% d. Th.).

$C_{10}H_{10}O_5$. Ber. 29,53 CH_3O. Gef. 29,42 CH_3O.

600 mg der Säure wurden in 200 ccm n/10-Natronlauge gelöst und bei 50° ccm-weise n/10-$KMnO_4$-Lösung zugesetzt. Für die eingesetzte Menge berechnen sich 99 ccm Permanganatlösung, während tatsächlich nach Zusatz von 105 ccm die Entfärbung nur mehr äußerst langsam vor sich ging. Zur Aufarbeitung wurde mit SO_2-Wasser entfärbt und nach Ansäuern mit Äther extrahiert. Die so erhaltene 2, 4-Dimethoxybenzoldicarbonsäure-(1, 3) VI schmolz bei 215 bis 220° unter Aufschäumen und wurde zwecks Charakterisierung in ihr Dianilid übergeführt. 200 mg gut getrockneter Säure wurden mit 7 ccm über Bienenwachs destilliertem Thionylchlorid versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des Überschusses von Thionylchlorid an der Wasserstrahlpumpe ging das Säurechlorid bei 0,003 Torr und 120 bis 130° als viskoses Öl über, das sofort roh in Äther mit 1 ccm Anilin versetzt wurde. Unter heftiger Reaktion schied sich das Dianilid in Form weißer Kristalle aus, die, in Äther gelöst, mit 10%iger Salzsäure und hierauf mit 10%iger NaOH gewaschen wurden. Der Abdampfrückstand schmolz dann sofort bei 207 bis 209°. Zur Analyse wurde wenig aus Methanol umgelöst und dann im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

$C_{22}H_{20}O_4N_2$. Ber. 16,48 CH_3O. Gef. 16,45 CH_3O.

Synthese der 2, 4-Dimethoxybenzoldicarbonsäure-(1, 3): 1,00 g 2, 4-Dioxybenzoldicarbonsäure-(1, 3)[3] wurden mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten solange mit 1%iger Lauge geschüttelt, bis auf Ansäuern keine Trübung mehr kam. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb ein Öl, das unter 0,02 Torr bei 110 bis 120° Luftbad überging und den Dimethylätherdimethylester VIII vorstellt. Ausbeute 360 mg.

$C_{12}H_{14}O_6$. Ber. 48,82 CH_3O. Gef. 48,45 CH_3O.

306 mg Ester VIII wurden 3 Stunden mit 2 ccm Anilin gekocht, nach dem Erkalten in Äther aufgenommen und das überschüssige Anilin mit 10%iger Salzsäure entfernt. Der Abdampfrückstand war nach dem Umlösen aus Äther analysenrein. Schmp. 206 bis 208°.

$C_{22}H_{20}O_4N_2$. Ber. 16,48 CH_3O. Gef. 16,40 CH_3O.

Im Gemisch mit der Abbausubstanz trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

Über einige Derivate des Veratroins.

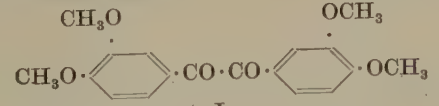
Von

G. Kubiczek.

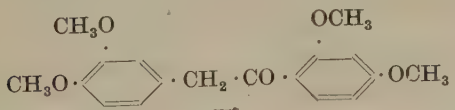
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. September 1944. Vorgelegt in der Sitzung vom 23. November 1944.)

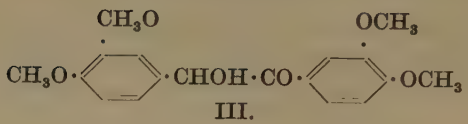
Werden aromatische Aldehyde in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von KCN kondensiert, so erhält man in vielen Fällen α,β-arylierte Abkömmlinge des Glykolaldehyds. Diese Reaktion, auch Acyloinkondensation genannt, gibt mit dem einfachsten aromatischen Aldehyd, dem Benzaldehyd, als Ausgangsmaterial α,β-Diphenylglykolaldehyd, das Benzoin. Die einfache Darstellungsweise und gute Ausbeute waren Anlaß, verschiedene Aldehyde auf ihr Verhalten unter gleichen Bedingungen zu untersuchen, was zu zahlreichen Acyloinen (Anisoin, Furoin usw.) führte, deren Bedeutung u. a. als Ausgangsmaterial für höhere iso- und heterocyclische Systeme nicht zu unterschätzen ist. Bei der umfangreichen Literatur, die über dieses Arbeitsgebiet vorliegt, war es auffallend, daß das Schrifttum über die Acyloinkondensation des Veratrumaldehyds recht gering ist, obwohl dieser Aldehyd als Baustein von Naturstoffen und als Ausgangsstoff für Synthesen von beträchtlicher Bedeutung ist. Näher beschrieben sind nur Veratril (I), Desoxyvertroin (II) und Veratroin (III), das aber nur in sehr mäßiger Reinheit vorlag. Unbekannt sind Acetylveratroin (IV), 3,3′,4,4′-Tetramethoxychlordesyl (V), 3,3′,4,4′-Tetramethoxybromdesyl (VI), die Nitroverbindungen VII und VIII usw.



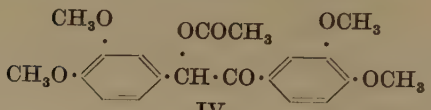
I.



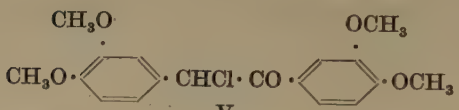
II.



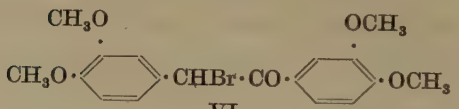
III.



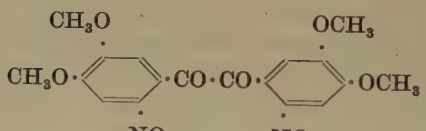
IV.



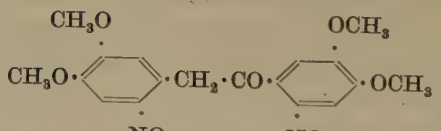
V.



VI.



VII.



VIII.

Es war vorauszusehen, daß die Darstellung dieser Substanzen nicht unerhebliche experimentelle Schwierigkeiten bereiten würde, doch schienen sie als Ausgangsmaterial vor allem für N-haltige heterocyclische Systeme so geeignet, daß ihre Bereitung und die Kenntnis ihrer Eigenschaften eine nähere Untersuchung rechtfertigen. Im folgenden seien die einzelnen Verbindungen erörtert, die wichtigsten früher beschriebenen Arbeitsmethoden kurz besprochen und auf besondere Eigenschaften näher eingegangen.

Die *Kondensation* wurde nach der von *Vanzetti*[1] beschriebenen Vorschrift durchgeführt; ein Variieren der Versuchsbedingungen brachte keine wesentliche Verbesserung der Ausbeute mit sich, doch konnte durch Arbeiten im H_2-Strom und Einleiten von CO_2 am Ende der Er-

[1] *B. L. Vanzetti*, Gazz. chim. ital. **57**, 162 (1927) bzw. Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. (5), **24**, II, 467 (1915). — Auch *P. Fritsch*, Liebigs Ann. Chem. **329**, 37 (1903).

hitzung ein helleres und reineres Reaktionsprodukt erhalten werden. Nach der Kondensation wurde stets extrahiert, die Lösungen zeigten starke Fluoreszenz. Da hierbei der gesamte nichtumgesetzte Veratrumaldehyd mitisoliert wurde, war seine möglichst vollständige Abtrennung vom gebildeten Veratroin das vordringlichste Problem, das jedoch nur näherungsweise gelöst werden konnte. Es wurde dabei in der Hauptsache nach drei Methoden verfahren: Hochvakuumdestillation („Methode I"), chromatographische Analyse („Methode II") und Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther („Methode III") bzw. Kombination der einzelnen Aufbereitungswege.

Die Hochvakuumdestillation ermöglicht eine ziemlich vollständige Entfernung des Aldehyds, der bei 0,01 Torr bis etwa 170° (Luftbad) (Kugelrohrdestillation nach *E. Späth*) überdestilliert, während das Reaktionsprodukt bei gleichem Druck bei 200 bis 220° übergeht. Bei dieser Temperatur erleidet jedoch ein nicht unerheblicher Teil des Veratroins die Disproportionierung

$$2\,R \cdot CHOH \cdot CO \cdot R \longrightarrow R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R + R \cdot CO \cdot CO \cdot R$$

($R = C_6H_3(OCH_3)_2$) in Desoxyveratroin und Veratril, so daß nicht nur eine wesentliche, von Destillationsdauer und -temperatur abhängige Verminderung des Oxyketons die Folge ist, sondern auch eine starke Vermehrung des Desoxyveratroins und des Veratrils. Läßt sich nun das Diketon wegen seiner Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln weitgehendst abtrennen, so bereitet die Eleminierung der Desoxyverbindung große Schwierigkeiten, zumal das Veratroin nicht zur Kristallisation gebracht werden kann und damit eine bequeme und exakte Reinheitskontrolle nicht besteht. Eine möglichst hohe Anreicherung des Oxyketons kann auch hier nur durch anschließendes wiederholtes Chromatographieren erzielt werden. Die Destillation empfiehlt sich in dem Falle, wo das gesamte Destillat zur Darstellung von Desoxyveratroin (Reduktion) oder Veratril (Oxydation) dienen soll.

In der „Methode II" wird der Ätherextrakt über Al_2O_3 (*Brockmann*) wiederholt chromatographiert. Eluiert wird mit Äther + 1% Methanol. Die ersten Filtratanteile enthalten Veratrumaldehyd, dann folgt Desoxyveratroin, später Veratril. Die oberste Zone der Säule enthält die bei der Kondensation in geringen Mengen entstandenen Harze, die man vorteilhaft mechanisch entfernt. Die Hauptmenge des Veratroins befindet sich in der Säule und wird mit dem angegebenen Äther-Methanol-Gemisch oder auch unmittelbar mit Methanol herausgelöst. Sie ist stets mit geringen Mengen von Veratril verunreinigt.

Die dritte Möglichkeit brauchbares Material für die Weiterverarbeitung zu erzielen, beruht darauf, daß man die Ätherlösung, die das gesamte Reaktionsmaterial der Kondensation enthält, mit der gleichen Menge

tiefsiedendem Petroläther versetzt, vom abgeschiedenen Öl abdekantiert, neuerlich in Äther löst und abermals mit Petroläther fällt. Das nun ausgefallene Öl ist praktisch frei von Veratrumaldehyd, doch ist die Ausbeute recht mäßig (etwa 20% des eingesetzten Veratrumaldehyds). Es empfiehlt sich, von den Äther-Petroläther-Lösungen die Lösungsmittel abzudampfen und den verbleibenden Rückstand abermals der Kondensation mit KCN zu unterwerfen. Dies kann einige Male wiederholt werden, so daß letzten Endes die Ausbeute bis auf 80% gesteigert wird.

Als Nebenprodukte der Kondensation entstehen außer Harzen Veratrumsäure und Veratrilsäure, beide aber meist in so geringer Menge, daß sie nicht erfaßt werden können.

Das *Veratril* (I) wurde in guter Ausbeute von *Vanzetti*[1] durch Oxydation des von ihm gewonnenen rohen Veratroins mit *Fehling*scher Lösung, von anderen Autoren[2] durch Einwirkung von $NaNO_2$-Lösung auf Veratrilmonoxim erhalten. Es ist eine schöne seidigglänzende gelbe Verbindung, die äußerst stabil ist und sich im Hochvakuum bei 200 bis 220° in derben Kristallen sublimieren läßt. Um die Bereitung des Veratrils bequemer zu gestalten, wurde nach *Raiford* und *Talbot*[3] verfahren, jedoch mit dem Unterschied, daß der Reaktionslösung einige Tropfen wäßriger n/100 $MnSO_4$-Lösung und 25%iges methylalkoholisches NaOH zugefügt werden. Bläst man nun durch die methylalkoholische Lösung einen feinverteilten Luftstrom, so wird praktisch das gesamte Oxyketon in Diketon übergeführt. Das so gewonnene Produkt enthält mitgefällten Braunstein, ist aber sonst rein und für viele Zwecke sofort verwendbar.

Desoxyveratroin (II) kann auf verschiedenem Wege erhalten werden, z. B. aus Homoveratrumsäurechlorid, Veratrol und Aluminiumchlorid.[4] Einfacher ist die Darstellung durch Reduktion von Veratril mit Zinn bei Gegenwart von $CuSO_4$ in salzsaurer Lösung, die von *Allen* und *Buck*[4] beschrieben ist. Dieses Verfahren ist wegen des Umweges über das Veratril immer noch umständlich und zeitraubend. Die Reduktion läßt sich wesentlich einfacher, und zwar unmittelbar mit dem Veratroin einer der drei anfangs angegebenen Reinigungsmethoden ausführen. Dazu wird es in Methylalkohol gelöst und bei Gegenwart von Eisessig und Wasser mit Zinkstaub am Wasserbad innerhalb von 1 bis 2 Stunden reduziert. Ebenso werden Veratril (I), Acetylveratroin (IV) und 3,3′,4,4′-Tetramethoxychlordesyl (V) zu Desoxyveratroin reduziert. Als Ausgangsmaterial für diese Reduktion läßt sich — wie bereits erwähnt — vorzüglich das nach „Methode I" gewonnene Destillat verwenden, da hier das Vorhandensein von Desoxyveratroin naturgemäß nicht stört und alles Veratril ebenfalls in Desoxyveratroin übergeführt wird. Ferner ist es

[2] *P. Fritsch*, Liebigs Ann. Chem. **329**, 53 (1903).
[3] *L. C. Raiford* und *W. F. Talbot*, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1092 (1932).
[4] *J. Allen* jr. und *S. J. Buck*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 310 (1930).

möglich, das gesamte Reaktionsmaterial der Kondensation (Rückstand des Ätherextrakts) direkt der Reduktion zu unterwerfen. Das gut kristallisierende Desoxyveratroin läßt sich ziemlich mühelos vom Veratrumaldehyd abtrennen, die Ausbeute liegt hier bei etwa 80% bezogen auf Kondensationsprodukt. Es ist im Hochvakuum unzersetzt destillierbar.

Acetylveratroin (IV) wird durch einstündiges Erhitzen von Veratroin (nach Methode II oder III gereinigt) mit Essigsäureanhydrid auf 140° bereitet. Nach Verjagen des Anhydrids im Vakuum kann man die Acetylverbindung entweder sofort im Hochvakuum destillieren oder durch Umlösen reinigen. Schwachgelbe Kristalle, die bei 128° schmelzen. Ebenso wie bei der Bereitung des Desoxyveratroins kann man auch hier das gesamte Reaktionsmaterial der Kondensation mit Essigsäureanhydrid behandeln; allerdings kristallisiert das Acetylveratroin nicht so gut wie die Desoxyverbindung und die Abtrennung des Veratrumaldehyds wird vorteilhafterweise durch Hochvakuumdestillation vorgenommen. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen gut (etwa 90% bzw. 80% bezogen auf Kondensationsprodukt).

3,3',4,4'-Tetramethoxychlordesyl (V) erhält man beim Erhitzen von möglichst reinem Veratroin in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform mit Thionylchlorid. Das rote Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen und über eine kurze Säule von Al_2O_3 (*Brockmann*) chromatographiert. Dieser Vorgang dient in der Hauptsache zur Entfernung roter Harze, die in den obersten Teilen der Säule hängen bleiben. Wiederholtes Umlösen aus Äther und Methanol und nochmalige Al_2O_3-Behandlung liefern fast farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 91 bis 93°, die das Chlorid darstellen. Es zersetzt sich bei Destillationsversuchen. Ist man von sehr reinem Veratroin ausgegangen, dann ist die Ausbeute vorzüglich (mehr als 80%) und die Harzanteile sehr gering (unter 10%). In diesem Fall kann, wenn das Produkt weiterverarbeitet werden soll, auf die recht umständliche Reinigung verzichtet werden. Das gleiche Chlorid wird erhalten, wenn man Veratroin in Tetrachlorkohlenstoff mit PCl_3 erhitzt. Der Aufbereitungsweg ist hier aber umständlicher und die Ausbeute etwas geringer.

3,3',4,4'-Tetramethoxybromdesyl (VI) wird durch Einwirkung von Brom auf Desoxyveratroin bei tiefer Temperatur und starker Belichtung gewonnen. Das Brom wird sehr rasch aufgenommen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Aceton umgelöst und liefert schöne farblose Nadeln vom Schmp. 173 bis 174°. Der wider Erwarten hohe Schmelzpunkt läßt die Konstitution VI etwas unsicher erscheinen, doch weisen Analyse und Darstellung, sowie zahlreiche Oxydationsversuche, bei denen stets nur Veratrumsäure erhalten werden konnte, darauf hin. Versuche, Veratril ähnlich zu Bromieren, zeigten, daß das Veratril erst nach stundenlangem Kochen Brom verbraucht.

6,6'-Dinitroveratril (VII). Übergießt man Veratril mit reiner Salpetersäure und läßt 10 Stunden bei 20° stehen, so ist das Ausgangsmaterial fast völlig nitriert worden. Die Konstitution des entstandenen 6,6'-Dinitroveratrils konnte durch eine Oxydation nach *Holleman*[5] (Eisessig—Perhydrol) und Identifizierung der dabei entstandenen 6-Nitroveratrumsäure sichergestellt werden. Die Verbindung bildet schöne leuchtend gelbe Kristalle, die bei 283 bis 285° unter Zersetzung schmelzen. Reduktionsversuche führten zu äußerst stark gefärbten Substanzen (β-arylierte Indole?).

6,6'-Dinitrodesoxyveratroin (VIII). Wird Desoxyveratroin bei tiefer Temperatur mit reiner Salpetersäure übergossen und dann 10 Stunden bei 20° belassen, so entsteht das 6,6'-Dinitroprodukt. Es bildet feine Kristalle von mäßig gelber Farbe, die bei 215 bis 216° sich zersetzen. Die Konstitution der Verbindung wird durch die Darstellung, die Analysenzahlen und die Permanganatoxydation, die 6-Nitroveratrumsäure ergab, gesichert. *Fetscher* und *Bogert*[6] weisen in ihrer Arbeit kurz darauf hin, daß das Desoxyveratroin orthoständig zur —CH_2-Gruppe nitriert wird. Sie machen aber keine Angaben über Darstellung, Schmelzpunkt, Zahl der Nitrogruppen, Eigenschaften usw. und haben wohl nur einen Analogieschluß zum Nitrobenzoin gezogen.

Im Zuge dieser Arbeit mußten einige Vergleichssubstanzen bereitet werden, die bereits lange bekannt sind. Darunter befindet sich der 6-Nitroveratrumaldehyd, den ich wie üblich aus Veratrumaldehyd durch Nitrieren erhielt. Da ich den Darstellungsprozeß bei ausgezeichneter Ausbeute nicht unbedeutend verkürzen konnte, will ich im experimentellen Teil darauf kurz eingehen. Ferner wurde der 6-Bromveratrumsäuremethylester dargestellt, der zwar ebenfalls bekannt ist,[7] dessen Schmelzpunkt jedoch in der Literatur nicht aufscheint.

Experimenteller Teil.

Kondensation — Veratroin.

15 g Veratrumaldehyd, 45 ccm Äthanol, 15 ccm Wasser und 3 g KCN werden im H_2-Strom am Wasserbad erhitzt (5 Stunden). Nach dem Abkühlen wird bis zur Sättigung CO_2 eingeleitet, mit reichlich Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Stark gelb-grün fluoreszierende Lösung.

Reinigungsmethode I: Nach Abdampfen des Äthers wird der Rückstand (rötlich und zähflüssig) in kleinen Anteilen nach der Kugelrohrmethode von *Späth* bei 0,01 Torr destilliert: 140 bis 170° (Luftbad) Veratrumaldehyd, 7 g. 170 bis 185° (Luftbad) etwa 0,1 g Veratrumsäure,

[5] *A. F. Holleman*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **23**, 170 (1904).
[6] *C. A. Fetscher* und *M. T. Bogert*, J. org. Chemistry **4**, 71 (1939).
[7] *Th. Zinke* und *Br. Francke*, Liebigs Ann. Chem. **293**, 175 (1896) sowie *K. M. Matsmoto*, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 122 (1878).

200 bis 220° (Luftbad) Veratroin-Veratril-Desoxyveratroin als hellgelbes, zum Teil kristallisierendes Öl, 7 g. Undestillierbare Harze etwa 1 g.

Reinigung nach Methode II: Der Ätherextrakt wird über eine mäßig fest gestopfte Säule von Al_2O_3 (*Brockmann*) (Durchm. 3 cm, Höhe 12 cm) gegossen. Entwicklung und Eluierung mit Äther + 1% Methanol. Zunächst findet sich im farblosen Filtrat der Veratrumaldehyd, später das Desoxyveratroin, dann Veratril mit ersten Veratroinanteilen. Nun wird unterbrochen, der oberste Teil der Säule, der Harzanteile enthält, mechanisch entfernt und die gelbgefärbte Säule entweder mit Äther-Methanol oder direkt mit Methanol völlig ausgewaschen. Die gesamte Operation wird vorteilhafterweise nochmals wiederholt und liefert ein Veratroin, das nur mit geringen Mengen Veratril verunreinigt ist, die Ausbeute beträgt bei obigem Ansatz rund 8 g.

Reinigung nach Methode III: Der gesamte Ätherextrakt wird mit der gleichen Menge tiefsiedendem Petroläther versetzt und über Nacht im Kühlschrank stehen gelassen. Dann werden die Lösungsmittel vom abgeschiedenen Öl abgegossen, das Öl abermals in Äther eben gelöst und mit der gleichen Menge Petroläther gefällt. Nach Stehen über Nacht im Kühlschrank, Dekantieren und Trocknen erhält man etwa 4 g Veratroin.

Veratril.

3 g Veratroin werden in 25 ccm Methanol gelöst, 10 Tropfen n/100 $MnSO_4$-Lösung und 1 ccm 25%iges methylalkoholisches NaOH zugefügt. Die Reaktion führt man vorteilhafterweise in einer Gaswaschflasche mit Sinterplatte oder einem hohen Becherglase mit Hilfe eines Jenaer Gasverteilungsrohres aus, indem man einen kräftigen, aber feinverteilten Luftstrom durch die Lösung schickt. Nach etwa 2 Minuten beginnt das Veratril in dichten Nadelflocken sich abzuscheiden. Man unterbricht nach 30 Minuten, saugt ab und behandelt das Filtrat nach Zusatz der obigen Mengen $MnSO_4$ und methylalkoholisches NaOH abermals mit Luft. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet. Ausbeute 2,8 g Veratril, das nach Waschen mit etwas Methanol bei 223° schmilzt. Es enthält geringe Mengen Braunstein, von dem man durch Umlösen aus Methanol oder Eisessig befreit. Veratril ist bei 0,01 Torr bei 200 bis 220° (Luftbad) sublimierbar. Grüngelbe Kristalle, Schmelzpunkt der reinen Verbindung 228°.

Desoxyveratroin.

2 g Veratroin werden in 30 ccm Methanol gelöst und 15 ccm Eisessig und 8 ccm Wasser zugefügt. Dann wird am absteigenden Kühler am Wasserbad erhitzt und im Laufe von 1 bis 2 Stunden mit 4 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Nach der angegebenen Zeit ist ein großer Teil des Methanols abdestilliert und die Reaktion (Lösung fast farblos) beendet. Es wird vom nichtumgesetzten Zinkstaub abfiltriert, dieser mit

Äther ausgekocht und der Äther zum Filtrat gegeben. Nach Zusatz von 5%iger wäßriger Natriumbicarbonatlösung wird mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleiben farblose Kristalle (1,95 g), die nach Umlösen aus Methanol-Äther bei 106° schmelzen. Ein kleiner Teil davon gab in Pyridin mit Hydroxylaminchlorhydrat das bei 128° schmelzende und *Allen* und *Buck*[4] dargestellte Oxim. Bei 0,01 Torr ist das Desoxyveratroin bei 190 bis 210° (Luftbad) unzersetzt destillierbar.

Acetylveratroin.

2 g Veratroin werden im Kugelrohr mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen Acetylchlorid 1 Stunde auf 140° erhitzt. Dann wird das Anhydrid im Vakuum verjagt und der kristallisierende Rückstand (2,2 g) aus Methanol-Äther umgelöst. Die reine Verbindung schmilzt bei 128 bis 129°, bildet farblose Nadeln und läßt sich bei 0,01 Torr bei 190 bis 200° unzersetzt destillieren.

Subst. 2,961 mg, 9,43 ccm n/50 $Na_2S_2O_3$.
$C_{20}H_{22}O_7$, CH_3O, Ber. 33,16, Gef. 32,94.

3,3′,4,4′-Tetramethoxychlordesyl.

1,80 g möglichst reines Veratroin werden in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, mit einer Mischung von 2 ccm Thionylchlorid und 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 2 Stunden am Wasserbad erhitzt (gelindes Sieden). Dann wird im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit und der braune, zum Teil kristalline Rückstand (1,86 g) mit 300 ccm Äther ausgekocht. Die Ätherlösung wird über eine Säule Al_2O_3 (*Brockmann*) (Durchm. 2 cm, Höhe 4 cm) gegossen und mit 200 ccm Äther nachgewaschen. Dabei bleibt in der Säule das bei der Reaktion mitentstandene rote Harz haften, während im Filtrat sich nach einigem Stehen Veratrilkristalle abscheiden. Von ihnen wird abfiltriert und die Lösung stark eingeengt. Sollte sich noch etwa Veratril abscheiden, so wird abermals filtriert. Nach weiterem Einengen fällt das Chlorid in farblosen Nadeln vom Schmp. 91 bis 93° aus (1,35 g).

Subst. 4,262 mg, AgCl 1,723 mg.
$C_{18}H_{19}O_5Cl$. Cl, Ber. 10,11, Gef. 10,00.

Will man das Chlorid mit PCl_3 darstellen, dann werden 1,80 g möglichst reines Veratroin in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und tropfenweise unter Schütteln mit einer Mischung von 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 0,80 g PCl_3 versetzt. Man läßt 1 Stunde bei 20°, erwärmt dann 20 Minuten auf 50° und läßt abermals 40 Minuten bei 20° stehen. Hierauf wird die Reaktionsflüssigkeit in 500 ccm Äther gegossen und mit dreimal 100 ccm 5%iger wäßriger Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird wie oben über Al_2O_3 gegossen und ebenso weiterverarbeitet. Ausbeute 1,03 g reines Chlorid.

3,3′,4,4′-Tetramethoxybromdesyl.

1 g Desoxyveratroin wird in 50 ccm trockenem alkoholfreiem Chloroform gelöst, auf —10° abgekühlt und mit einer ebenso gekühlten Lösung von 0,17 ccm Brom in 10 ccm Chloroform versetzt. Das Reaktionsgefäß (Jenaer Rotstrichglas) wurde aus 20 cm Entfernung mit 3 Tageslichtlampen von je 200 Watt bestrahlt. Nach 10 Minuten ist die braune Farbe des Broms verschwunden, während starke HBr-Entwicklung eintritt. Nach Erreichen der Zimmertemperatur wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abdestilliert, der kristalline Rückstand (1,2 g) mit wenig Äther kurz ausgekocht und der Äther verworfen. Der Rückstand schmilzt bei 158 bis 164° und gibt nach Umlösen aus Aceton seidige weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 173 bis 174°.

Subst. 5,226 mg, AgBr 2,484 mg.
$C_{18}H_{19}O_5Br$. Br, Ber. 20,23, Gef. 20,25.

6,6′-Dinitroveratril.

0,5 g Veratril werden mit 3 ccm reiner oxydfreier Salpetersäure (d = 1,4) übergossen und 10 Stunden bei 20° stehen gelassen. Die Reaktion setzt nach etwa 30 Minuten unter mäßigem Blasenwerfen ein. Nach Ablauf der 10 Stunden werden 100 ccm Wasser zugefügt, worauf sich das Reaktionsprodukt in gelben Flocken abscheidet. Man läßt nun einige Zeit in der Kälte stehen und saugt dann ab: Ausbeute 0,5 g, Fp. 253° unter Zersetzung. Nach Umlösen aus Methanol oder Aceton oder Eisessig erhält man leuchtend gelbe Nadeln, die bei 283 bis 285° unter Zersetzung schmelzen.

Subst. 4,793 mg, N_2 2,53 ccm.
$C_{18}H_{16}O_{10}N_2$, N, Ber. 6,67, Gef. 6,62.

Oxydation nach *Holleman*.

0,45 g obiger Nitroverbindung werden in 20 ccm Eisessig aufgeschlämmt, mit 1 ccm Perhydrol versetzt und im mäßigen Sieden gehalten. Von Zeit zu Zeit werden 0,2 ccm Perhydrol zugefügt (insgesamt 3 ccm). Nach 25 Stunden wird unterbrochen, abfiltriert (Rückstand 0,20 g), das Filtrat im Vakuum vom Eisessig befreit und der kristalline Rückstand bei 0,02 Torr destilliert: 160 bis 180° (Luftbad) ein sofort kristallisierendes Destillat (0,15 g). Sehr geringer Rückstand und Vorlauf. Die Kristalle werden aus Methanol-Äther umgelöst und schmelzen bei 191 bis 192°; sie geben in der Mischprobe mit 6-Nitroveratrumsäure keine Depression. Ein Teil davon wird in Äther-Methanol mit ätherischer Diazomethanlösung verestert. Der Ester destilliert bei 0,03 Torr bei 140 bis 150° (Luftbad), schmilzt sofort bei 143 bis 144° und gibt mit dem Methylester der 6-Nitroveratrumsäure in der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung.

6,6′-Dinitrodesoxyveratroin.

1 g Desoxyveratroin wird bei —10° mit 5 ccm ebenso vorgekühlter reiner oxydfreier HNO_3 übergossen und bei 20° 10 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird mit 150 ccm Wasser verdünnt, im Kühlschrank einige Zeit belassen und abfiltriert. Die mäßig gelben Nadeln (0,93 g) schmelzen bei 204 bis 205° unter Zersetzung, nach Umlösen aus Eisessig bei 215 bis 216° unter Zersetzung.

Subst. 3,364 mg, N_2 1,86 ccm.
$C_{18}H_{18}O_9N_2$, N, Ber. 6,90, Gef. 6,93.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

0,40 g feingemahlenes 6,6′-Dinitrodesoxyveratroin werden in 50 ccm wäßriges 5%iges KOH mit der Maschine suspendiert und bei 60° mit 30 ccm wäßriger 2%iger $KMnO_4$-Lösung langsam versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird angesäuert, mit SO_2 der Braunstein gelöst und im Vakuum etwas eingeengt. Nun wird mit Chloroform ausgeschüttelt, dieses mit 0,5%iger wäßriger KOH ausgezogen, die wäßrige Lösung angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Verjagen des Äthers wird der kristalline Rückstand (60 mg) bei 0,02 Torr und 150 bis 160° (Luftbad) destilliert. Das Destillat, das sofort kristallisiert, schmilzt bei 190 bis 191° und gibt mit 6-Nitroveratrumsäure keine Schmelzpunktsdepression in der Mischprobe. Nach Behandeln mit ätherischer Diazomethanlösung wird der gebildete Methylester bei 0,02 Torr und 120 bis 140° (Luftbad) übergetrieben und schmilzt bei 141 bis 142°. Er gibt in der Mischprobe mit 6-Nitroveratrumsäuremethylester keine Schmelzpunktserniedrigung.

6-Nitroveratrumaldehyd.

11 g Veratrumaldehyd feinst gepulvert werden bei 20° mit 15 ccm reiner oxydfreier HNO_3 versetzt. Nachdem der Aldehyd in Lösung gegangen ist, wird etwas erwärmt und die Reaktion in Schwung gebracht. Man hält die Temperatur (Thermometer in der Reaktionsflüssigkeit) 2 Minuten auf 80°, kühlt ab und versetzt mit Wasser. Nach Stehen im Kühlschrank wird abgesaugt, der Filterrückstand mit etwa 20 ccm Methanol erwärmt, abermals gekühlt und abgesaugt. Man erhält so 12,5 g Nitroaldehyd vom Schmelzpunkt 129 bis 131°. Aus der Mutterlauge kann noch einiger Nitroaldehyd gewonnen werden.

6-Bromveratrumsäuremethylester.

0,5 g 6-Bromveratrumsäure werden in Methanol-Äther mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach Filtrieren und Verjagen der Lösungsmittel wird der Rückstand bei 0,03 Torr und 120 bis 130° (Luftbad) destilliert. Das Destillat wird aus Äther umgelöst und liefert farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 87°.

Subst. 3,532 mg, AgBr 2,477 mg.
$C_{10}H_{11}O_4Br$. Br, Ber. 30,15, Gef. 29,85.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Universitätsplatz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. Fritz v. Wessely, Wien XVIII, Pötzleinsdorferstraße 138. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Boersch, H. Über die Möglichkeit der Abbildung von Atomen im Elektronenmikroskop. I. ... 20. IX. 1945

Späth, E. und L. Raschik. Über die Konstitution der dimeren Glykolaldehyde ... 16. XI. 1945

Späth, E. und I. v. Szilágyi. Über ein kristallisiertes Reaktionsprodukt des Formisobutyraldols mit Ammoniak ... 16. XI. 1945

Späth, E., R. Lorenz und E. Freund. Über das Gleichgewicht zwischen monomerem und dimerem Acetaldol in wässeriger Lösung ... 26. XI. 1945

Obiditsch-Mayer, I. Über das Verhalten des „Lokalen Amyloids" im Fluorescenzmikroskop ... 29. XI. 1945

Maier, H. Ein neuer Weg zur Erkennung der Malignität von Tumoren ... 29. XI. 1945

Boersch, H. Über die Möglichkeit der Abbildung von Atomen im Elektronenmikroskop. II. ... 11. XII. 1945

Ruess, G. Zur Wasserbindung im Halloysit ... 14. XII. 1945

Kratzl, K. und Ch. Bleckmann. Über die Bromierung von Ligninsulfosäure und ihrer Modellsubstanzen ... 2. I. 1946

Herz, E., K. W. F. Kohlrausch und R. Vogel. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 170. Benzolderivate XXVII. ... 10. I. 1946

Kohlrausch, K. W. F. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 171. Benzolderivate XXVIII. ... 10. I. 1946

Kohlrausch, K. W. F. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 172. Benzolderivate XXIX. ... 10. I. 1946

Kohlrausch, K. W. F. Studien zum Raman-Effekt. Mitt. 173. Benzolderivate XXX. ... 10. I. 1946

Ruess, G. Über die Struktur des Glanzkohlenstoffs ... 11. I. 1946

Seelich, F. Zur Frage der Beeinflussung der zellulären Abwehr durch die Sulfonamide ... 14. I. 1946

Kratky, O. und W. Worthmann. Über die Bestimmbarkeit der Konfiguration gelöster organischer Moleküle durch interferometrische Vermessung mit Röntgenstrahlen ... 4. II. 1946

Breitenbach, J. W. und H. P. Frank. Über Quellungsgleichgewichte von Polystyrol in binären Flüssigkeitsgemischen 4. II. 1946

Hoffmann-Ostenhof, O. und W. H. Lee. Untersuchungen über bakteriostatische Chinone und andere Antibiontica. I. 5. II. 1946

Mache, H. Über das Mischungsverhältnis, bei dem ein Propan-Luftgemisch durch den elektrischen Funken am besten gezündet wird ... 21. II. 1946

LED IN STACKS

Handbuch der Katalyse

Bearbeitet von zahlreichen Fachgelehrten

Herausgegeben von

G.-M. Schwab

In sieben Bänden

Erster Band

Allgemeines und Gaskatalyse

Mit 113 Abbildungen im Text. VI, 505 Seiten. 1941

Zweiter Band

Katalyse in Lösungen

Mit 34 Abbildungen im Text. VII, 452 Seiten. 1940

Neudruck unter der Presse

Dritter Band

Biokatalyse

Mit 59 Abbildungen im Text. VII, 622 Seiten. 1941

Vierter Band

Heterogene Katalyse I (Festkörper, Adsorption)

Mit 161 Abbildungen im Text. 556 Seiten. 1943

Fünfter Band

Heterogene Katalyse II (Kinetik, Mischkatalyse)

In Vorbereitung

Sechster Band

Heterogene Katalyse III (Sondergebiete)

Mit 172 Abbildungen im Text. VI, 668 Seiten. 1943

Neudruck unter der Presse

Siebenter Band

Organische Katalyse

1. Teil: Mit 75 Abbildungen im Text. XI, 816 Seiten. 1943
2. Teil: Mit 75 Abbildungen im Text. VI, 897 Seiten. 1943

Neudruck unter der Presse

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Printed in Austria